

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté de Technologie

Année 2023

Département de Génie des Procédés

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT 3^{ème} cycle**

**Extraction et concentration d'éléments de terres rares par membrane
liquide émulsionnée**

Option :

Génie Des Procédés

Par

TAAMALLAH Ahlem

DIRECTEUR DE THESE : **HAMDAOUI Oualid**

Professeur

Université BM - Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : BECHIRI Ouahiba Professeur Université BM - Annaba

EXAMINATEURS : MEROUANI Slimane Professeur Université de Constantine 3

GUECHI El-Khamssa Professeur Université BM - Annaba

FERKOUS Hamza MCA Université BM -Annaba

ملخص

الهدف من رسالة الدكتوراه هذه هو البحث عن تقنيات مبتكرة لاستخلاص الأتربة النادرة، هدفها هو تحسين العوامل التي تؤثر على استقرار مستحلبات (ماء- في- زيت) واستخدامها في الأغشية السائلة المستحلبة لاستخلاص ثلاثة أتربة النادرة: السيريوم، الدسبروسيوم والساماريوم.

من أجل استخلاص أول تراب نادر (السيريوم) بواسطة الأغشية السائلة المستحلبة، تم استعمال مستحلب من نوع (ماء- في- زيت) مكون من Span80 كمشدّد حافظ لاستقرار الغشاء و D2EHPA كمستخلص، الكيروزين كمخفف وحمض النيتريك HNO_3 كوسط داخلي. أظهرت دراسة الاستقرار ان العوامل المؤدية الى تكوين مستحلب مستقر هي: زمن الاستحلاب هو 5 دقائق، تركيز المشدّد 3% (حسب الكتلة)، تركيز المستخلص 0,4% (حسب الكتلة)، تركيز الوسط الداخلي 0,2N، سرعة التحريك 200 دورة في دقيقة ونسبة بين حجم الوسط الداخلي وحجم الغشاء السائل تساوي 1/1 تؤدي الى تكوين مستحلب مستقر. وجد أن نسبة معالجة تبلغ 250/20 تكون فعالة جدا في استخلاص السيريوم بالكامل. بالإضافة الى ذلك ادى وجود الأملاح، طبيعة الوسط المائي و درجة الحرارة الى تأثير كبير على استخلاص Ce(III).

تم استخدام مستحلب من النوع II لاستخلاص الديسبروسيوم بواسطة الأغشية السائلة المستحلبة مكون من مشدّد (Span80)، مستخلص (D2EHPA+CYANEX 272)، الكيروزين كمخفف وحمض النيتريك HNO_3 كوسط داخلي. باستعمال تركيز المشدّد بنسبة 0,75% (حسب الكتلة)، تركيز المستخلص بنسبة 0,7% (حسب الكتلة) وتركيز الوسط الداخلي 0,2N كان من الممكن تحقيق استقرار جيد جدا للمستحلب.

بالإضافة الى ذلك تم تحقيق تحسن واضح من خلال مزج مستخلصين. تم الحصول على مردود 100% باستخدام 40% لـ D2EHPA و 60% لـ CYANEX 272. كشفت دراسة الاستخلاص أنه يتم الحصول على أقصى مردود لنسبة بين حجم الوسط الداخلي وحجم الغشاء السائل تساوي 1/1، النسبة بين حجم المستحلب وحجم الوسط الخارجي في حدود 200/20، سرعة التحريك 200 دورة في الدقيقة ودرجة حموضة طبيعية للوسط الخارجي. تم اثبات كفاءة استخلاص Dy(III) تجريبيا من أوساط حقيقية مختلفة مثل ماء زمزم وماء البحر. ايضا ثبت ان استخلاص Dy(III) يتأثر بشدة بوجود كلوريد الصوديوم. درجة الحرارة لها تأثير ملحوظ على استخلاص Dy(III).

تمت دراسة استخلاص الساماريوم باستخدام خلاط من أكسيد ثلاثي أوكسيل فوسفين (TOPO) وثنائي (2- اثيل هكسيل) فوسفات D2EHPA. لوحظ تأثير تآزري ملحوظ في استخلاص Sm(III) بواسطة هذا الخليط. أدى استخلاص Sm(III) باستعمال مستحلب من نوع II، يتكون من 0,125% (حسب الكتلة) من ثلاثي أوكسيل فوسفين TOPO بالإضافة الى D2EHPA كمستخلص و 0,75% (حسب الكتلة) تركيز المشدّد Span80، الى استخلاص كامل للساماريوم بمردود 100%. بالنسبة لنفس هذا التراب النادر، تم الحصول على كفاءة محاصرة جيدة جدا واستقرار ممتاز للمستحلب بوجود وسط داخلي من حمض النيتريك بتركيز 0,2N. تم اختيار نسبة معالجة 200/20 في هذه الدراسة. تبث أن الكيروزين هو الخيار الأفضل للمخفف، أخيرا، ثبت ان درجة الحرارة لها تأثير كبير على استخلاص الساماريوم.

الكلمات الدالة : استخلاص-استقرار-الأغشية السائلة المستحلبة-الأتربة النادرة

Résumé

Ce travail de thèse de doctorat s'inscrit dans le domaine de la recherche des techniques innovantes d'extraction des terres rares. Il a pour objectif d'optimiser les paramètres influençant la stabilité des émulsions E/H et de les utiliser dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE) de trois terres rares : cérium, dysprosium et samarium.

Dans le but d'extraire la première terre rare (le cérium) par MLE, une émulsion E/H formée de Span80 comme tensioactif, D2EHPA comme extractant, du kérosène comme diluant et d'une phase aqueuse interne d'acide nitrique (HNO_3) a été utilisée. L'étude de la stabilité a démontré que les conditions conduisant à la formulation d'une émulsion stable sont : un temps d'émulsification de 5 minutes, une concentration de tensioactif de 3% (en masse), une concentration d'extractant de 0,4% (en masse), une concentration de la phase interne de 0,2 N en HNO_3 , une vitesse d'agitation de 200 tr/min et un rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane de 1/1.

Un rapport de traitement de 20/250 mL s'est avéré être très efficace pour extraire la totalité de cérium. En outre, la présence des sels, la nature de la matrice naturelle et la température ont induit un effet significatif sur l'extraction de Ce(III).

Pour l'extraction de dysprosium par MLE, une émulsion E/H de type II a été utilisée, elle est formée d'un tensioactif (Span 80), un extractant (D2EHPA+CYANEX 272), le kérosène comme diluant et une phase aqueuse interne d'acide nitrique (HNO_3).

En utilisant une concentration de Span80 de 0,75% (en masse), une concentration d'extractant de 0,7% (en masse) et une concentration de HNO_3 dans la phase interne de 0,2 N ; il a été possible d'atteindre une très bonne stabilité de l'émulsion.

Par ailleurs, une nette amélioration a été atteinte en mélangeant deux extractants. Un rendement de 100% a été obtenu en employant 60% pour le CYANEX 272 et 40% pour le D2EHPA.

L'étude de l'extraction a révélé qu'un rendement maximal est obtenu pour des rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane de 1/1, et de l'émulsion sur la phase externe de l'ordre de 20/200, une vitesse d'agitation de 200 tr/min et un pH naturel de la phase externe.

L'efficacité de l'extraction du Dy(III) par MLE a été démontré expérimentalement à partir de différentes matrices réelles telles qu'une eau de Zamzam et l'eau de mer. Aussi, l'extraction de Dy(III) s'est avérée fortement influencée par la présence de NaCl. La température a également un effet notable sur l'extraction de Dy(III).

L'extraction de samarium au moyen de mélanges d'oxyde de trioctylephosphine (TOPO) et de Bis (2-ethylhexyl) phosphate D2EHPA a été étudiée. Un effet synergique remarquable a été observé dans l'extraction de Sm(III) par ce mélange.

L'extraction de Sm(III) par une émulsion E/H de type II, composée de 0,125% (en masse) en oxyde de trioctylephosphine TOPO plus D2EHPA comme extractant et 0,75% (en masse) de Span80 comme tensioactif, a conduit à une extraction complète de samarium avec un rendement de 100%.

Résumé

Pour cette même terre rare, une très bonne efficacité de piégeage et une excellente stabilité de l'émulsion ont été obtenues pour une phase interne d'acide nitrique (0,2N). Un rapport de traitement de 20/200 a été choisi dans cette étude. Le kérosène s'est avéré être le meilleur choix de diluant, enfin, la température a démontré un effet significatif sur l'extraction de samarium.

Mot-clés : extraction- stabilité-membrane liquide émulsionnée-terres rares.

Abstract

This doctoral thesis work is part of the field of research related to the innovative techniques for the extraction of rare earths. Its objective is to optimize the parameters influencing the stability of W/O emulsions and to use them in the extraction by emulsified liquid membrane (ELM) of three rare earths: cerium, dysprosium and samarium.

In order to extract the first rare earth (cerium) by ELM, a W/O emulsion formed of Span 80 as a surfactant, D2EHPA as an extractant, kerosene as a diluent and an internal aqueous phase of nitric acid (HNO_3) has been used. The stability study demonstrated that the conditions leading to the formulation of a stable emulsion are an emulsification time of 5 minutes, a surfactant concentration of 3% (by mass), an extractant concentration of 0, 4% (by mass), a concentration of the internal phase of 0.2 N in HNO_3 , a stirring speed of 200 rpm and a volume ratio of the internal phase to the membrane phase of 1/1.

A treatment ratio of 20/250 mL has proven to be very effective in removing all of the cerium. In addition, the presence of salts, the nature of the natural matrix and the temperature induced a significant effect on the extraction of Ce(III). For the extraction of dysprosium by MLE, a type II W/O emulsion was used, it is formed of a surfactant (Span 80), an extractant (D2EHPA+CYANEX 272), kerosene as a diluent and an aqueous phase internal nitric acid (HNO_3). Using a Span80 concentration of 0.75% (by mass), an extractant concentration of 0.7% (by mass) and an HNO_3 concentration in the internal phase of 0.2 N; it was possible to achieve very good emulsion stability.

Furthermore, a clear improvement was achieved by mixing two extractants. A yield of 100% was obtained using 60% for CYANEX 272 and 40% for D2EHPA.

The study of the extraction revealed that a maximum yield is obtained for volume ratios of the internal phase on the membrane phase of 1/1, and of the emulsion on the external phase of the order of 20/200, a stirring speed of 200 rpm and a natural pH of the external phase.

The efficiency of Dy(III) extraction by MLE has been demonstrated experimentally from different real matrices such as Zamzam water and seawater. Also, the extraction of Dy(III) was found to be strongly influenced by the presence of NaCl. Temperature also has a significant effect on Dy(III) extraction. The extraction of samarium using mixtures of trioctylphosphine oxide (TOPO) and Bis (2-ethylhexyl) phosphate D2EHPA has been studied. A remarkable synergistic effect was observed in the extraction of Sm(III) by this mixture.

The extraction of Sm(III) by a type II W/O emulsion, composed of 0.125% (by mass) of trioctylphosphine oxide TOPO plus D2EHPA as extractant and 0.75% (by mass) of Span80 as surfactant, has leads to complete samarium extraction with 100% yield.

For this same rare earth, very good trapping efficiency and excellent emulsion stability were obtained for an internal phase of nitric acid (0.2N). A treatment ratio of 20/200 was chosen in this study. Kerosene was found to be the best choice

Abstract

of diluent, finally, temperature demonstrated a significant effect on samarium extraction.

Keys-words : Extraction-stability-emulsion liquid membrane-rare earths

Remerciements

Voilà sans doute les lignes qui, bien que les plus plaisantes, me sont aussi les plus difficiles à formuler. J'espère qu'elles exprimeront convenablement ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, à quelque niveau que ce soit, à l'achèvement de ce travail collectif signé en mon nom. J'espère surtout n'oublier aucun de vous... Au cas où, merci à toutes et tous de m'avoir agréablement accompagné et grandement aidé au cours de ces quelques années inoubliables.

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement Mr *Oualid HAMDAOUI* pour plus qu'un encadrement, et je reprendrai ces mots, car je les estime tout-à-fait adéquats, ce fut un accompagnement scientifique au cours duquel vous avez su former l'apprenti-chercheuse que j'étais en chercheuse à part entière. Grâce à vous, ces années de thèse ont été riches scientifiquement et humainement parlant. Merci à vous pour... tellement de choses... votre implication avant tout, votre disponibilité sans faille, vos conseils toujours judicieux, votre confiance envers mes capacités, votre soutien quand j'en doutais, votre recul et votre expérience quand j'en étais trop sûr... bref, pas loin de mille mercis et tant que j'y suis, merci d'avance pour ce qui suivra.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury. Je suis très touchée de l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce travail. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury et soyez assurés de tout mon respect.

En guise de reconnaissance, je tiens à remercier, très sincèrement, Melle *KERBOUA Kaouther* enseignante à l'école Supérieure de Technologies Industrielles de Annaba, j'ai eu le bonheur et la chance de bénéficier de ses connaissances et compétences, de ses conseils et son suivi. Son sens élevé du devoir, le fait de s'être toujours montrée à l'écoute ainsi que pour sa rigueur scientifique qui impose l'estime et le respect. Je vous remercie infiniment.

Remerciements

Je remercie Mr *SAOUDI Fethi*, Mr *FERKOUS Hamza* enseignants à l'université de Annaba, pour leur gentillesse, leur disponibilité et leurs bons conseils, leur aide très remarquable et leurs encouragements.

Je tiens à remercier Madame *CHAOUCHI Sarah* enseignante à l'école Supérieure de Technologies Industrielles de Annaba, pour son aide précieux et pour ses discussions qui sont toujours enrichissantes et pour la grande qualité humaine. Merci Sarrou les moments passés ensemble m'ont été chers.

Je tiens à remercier aussi les thésards de l'équipe procédés Innovants de séparation et d'oxydation (PISO) du laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) avec qui j'ai eu le plaisir de partager des bons moments.

J'en viens finalement aux remerciements plus personnels. Je remercie mes parents très compréhensifs qui m'ont toujours soutenue malgré les moments difficiles. Sans vous, je n'aurais pas eu la chance d'effectuer les études qui m'ont menée jusqu'à la thèse.

Table des matières

I.	Introduction générale.....	19
II.	Revue bibliographique.....	23
II.1	Introduction.....	23
II.2	Les membranes liquides : théorie et principe	24
II.2.1	Principe des membranes liquides	24
II.2.2	Types de membranes liquides	25
II.2.2.1	Membranes liquides épaisses.....	25
II.2.2.2	Membranes liquides supportées (MLS)	26
II.2.2.3	Membrane liquide émulsionnée (MLE)	27
II.3	Extraction par Membrane Liquide Emulsionnée : Théorie et principe	28
II.3.1	Emulsion : composition, formation et rupture	28
II.3.1.1	Composition d'une émulsion	29
	Agent tensioactif.....	29
	Transporteur (Extractants)	33
	Diluant.....	35
	Phase interne	36
II.3.1.2	Formation de l'émulsion	37
II.3.1.3	Désémulsification (Rupture de l'émulsion)	38
II.3.2	Transfert de matière dans la membrane liquide émulsionnée.....	39
II.4	Les terres rares.....	42
II.4.1	Découverte et nomenclature	42
II.4.2	Classification des terres rares	45
II.4.3	Configuration électronique, états d'oxydation et solubilité	47
II.4.4	Applications des terres rares	49
II.4.4.1	Téléphones cellulaires	50
II.4.4.2	Automobiles hybrides et piles rechargeables	51
II.4.4.3	Applications médicales.....	51

Table des matières

II.4.4.4	Autres domaines	51
II.5	Le cérium	52
II.5.1	Historique.....	52
II.5.2	Caractéristiques	53
II.5.3	Utilisation.....	54
II.6	Le dysprosium	54
II.6.1	Historique.....	54
II.6.2	Caractéristiques	55
II.6.3	Utilisation.....	56
II.6.4	Effet sur la santé	57
II.7	Le samarium	57
II.7.1	Historique.....	57
II.7.2	Caractéristiques	58
II.7.3	Utilisation.....	58
II.7.4	Effet sur la santé	59
II.8	Conclusion	59
III.	Partie expérimentale : Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par membrane liquide émulsionnée	63
III.1	Introduction.....	63
III.2	Protocole expérimental.....	64
III.2.1	Matériels	64
III.2.2	Réactifs	65
III.2.3	Méthodes.....	67
III.2.3.1	Préparation et stabilité de l'émulsion	67
III.2.3.2	Extraction des terres rares	69
III.3	Résultats et discussion	71
III.3.1	Etude de la stabilité de la membrane	71
III.3.1.1	Stabilité de la membrane dans le cas du cérium	71
III.3.1.2	Stabilité de la membrane dans le cas du dysprosium	75

Table des matières

III.3.1.3	Stabilité de la membrane dans le cas du samarium.....	78
III.3.2	Extraction des terres rares par MLE.....	81
III.3.2.1	EXTRACTION DU CERIUM PAR MLE	81
III.3.2.1.1	Effet du tensioactif Span80 sur l'extraction du cérium	81
III.3.2.1.2	Effet de l'extractant D2EHPA sur l'extraction du cérium	83
III.3.2.1.3	Effet du type d'extractant sur l'extraction du cérium	84
III.3.2.1.4	Effet du pH de la phase externe sur l'extraction du cérium	86
III.3.2.1.5	Effet du temps d'émulsification	87
III.3.2.1.6	Effet de la concentration de la phase interne HNO ₃ sur l'extraction du cérium	89
III.3.2.1.7	Effet du type de phase interne	91
III.3.2.1.8	Effet de la vitesse d'agitation	92
III.3.2.1.9	Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane	95
III.3.2.1.10	Effet du rapport de traitement	96
III.3.2.1.11	Effet de la concentration de la phase externe	98
III.3.2.1.12	Effet de diluant	99
III.3.2.1.13	Effet de la matrice naturelle	101
III.3.2.1.14	Effet des sels	102
III.3.2.1.15	Effet de la température	105
III.3.2.2	EXTRACTION DU DYSPROSIUM	107
III.3.2.2.1	Effet de la concentration du tensioactif.....	107
III.3.2.2.2	Effet de la concentration d'extractant	109
III.3.2.2.3	Effet synergique des extractants	111
III.3.2.2.4	Effet du temps d'émulsification	112
III.3.2.2.5	Effet du pH de la phase d'alimentation	114
III.3.2.2.6	Effet de la vitesse d'agitation	115
III.3.2.2.7	Effet de la concentration de la phase interne	117
III.3.2.2.8	Effet du type de phase interne	119
III.3.2.2.9	Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane	120

Table des matières

III.3.2.2.10 Effet du rapport de traitement	122
III.3.2.2.11 Effet des diluants	124
III.3.2.2.12 Effet de la concentration de sel (NaCl) dans la phase externe	125
III.3.2.2.13 Extraction dans des matrices réelles	126
III.3.2.2.14 Effet de la concentration initiale de dysprosium	127
III.3.2.2.15 Effet de la température	128
III.3.2.3 EXTRACTION DE SAMARIUM PAR MLE	131
III.3.2.3.1 Effet de la concentration du tensioactif.....	131
III.3.2.3.2 Effet de la concentration d'extractant	133
III.3.2.3.3 Effet synergique des extractants	136
III.3.2.3.4 Effet du temps d'émulsification	140
III.3.2.3.5 Effet de la concentration de la phase interne	141
III.3.2.3.6 Effet du type de phase interne	143
III.3.2.3.7 Effet de la vitesse d'agitation.....	145
III.3.2.3.8 Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique 147	
III.3.2.3.9 Effet du rapport de traitement (émulsion/ phase externe)	149
III.3.2.3.10 Effet des diluants	150
III.3.2.3.11 Effet de la concentration initiale du samarium	152
III.3.2.3.12 Effet de pH	154
III.3.2.3.13 Effet des sels	155
III.3.2.3.14 Effet de la température	158
III.4 Conclusion	160
IV. Conclusion générale.....	160
References bibliographiques	163

Liste des figures

Figure II-1 Schéma de principe de la membrane liquide [14].	25
Figure II-2 : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique plus dense que la phase aqueuse).	25
Figure II-3 : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique moins dense que la phase aqueuse).	26
Figure II-4 : Schéma d'une membrane liquide supportée.	27
Figure II-5 : Tension superficielle, tension interfaciale, la solubilisation et la formation d'une micelle en fonction de la concentration de la solution du surfactant [25].	30
Figure II-6 : Interactions entre tensioactif et molécules d'eau et d'huile à l'interface.	32
Figure II-7 : Mécanisme de transport de type I (transport non facilité).	41
Figure II-8 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité).	42
Figure II-9 : Filiation des découvertes successives des éléments [49].	46
Figure II-10 : Les terres rares dans le tableau de Mendeleïev.	47
Figure II-11 : Pourcentage de la demande mondiale en terres rares par application en 2015 [50].	49
Figure III-1 : Courbe d'étalonnage du cérium ($\lambda_{\max} = 654 \text{ nm}$).	69
Figure III-2: L'absorbance du cérium en fonction de la longueur d'onde.	71
Figure III-3: Effet de tensioactif Span80 sur l'extraction du cérium (100mg/L).	83
Figure III-4: Effet de l'extractant D2EHPA sur l'extraction du cérium (100mg/L).	83
Figure III-5: Effet du type d'extractant sur l'extraction du cérium (100mg/L).	86
Figure III-6: Effet de pH de la phase externe sur l'extraction du cérium (100mg/L).	86
Figure III-7: Effet de temps d'émulsification sur l'extraction du cérium (100mg/L).	88
Figure III-8: Effet de temps d'émulsification sur la stabilité de la membrane pour extraire le cérium.	89
Figure III-9: Effet de la concentration de la phase interne HNO_3 sur l'extraction du cérium (100mg/L).	91
Figure III-10: Effet du type de la phase interne sur l'extraction de cérium (100mg/L).	92
Figure III-12: Effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion.	94
Figure III-13: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane sur l'extraction du cérium (100mg/L).	95
Figure III-14: Effet du rapport de traitement sur l'extraction du cérium (100mg/L).	97
Figure III-15: Effet de la concentration initiale de cérium sur l'extraction par MLE.	99
Figure III-16: Effet du type de diluant sur l'extraction du cérium (100mg/L).	100

Liste des figures

Figure III-17: Effet de la matrice naturelle sur l'extraction de cérium (100mg/L) par MLE.	101
Figure III-18: Effet de l'ajout du sel Na ₂ SO ₄ sur l'extraction de cérium (100mg/L) par MLE.	103
Figure III-19: Effet de l'ajout du sel Na ₂ SO ₄ sur l'extraction de cérium (100mg/L) par MLE.	105
Figure III-20: Effet de la température sur l'extraction du cérium (100mg/L) par MLE.....	106
Figure III-21: Effet de la température sur la stabilité de l'émulsion pour l'extraction du cérium par MLE.	107
Figure III-22: Effet de la concentration du tensioactif Span80 sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).	109
Figure III-23: Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).	110
Figure III-24: Effet des extractants D2EHPA, CYANEX 272 et leurs mélanges sur l'extraction de Dy(III) (100mg/L).	112
Figure III-25: Effet de temps d'émulsification sur l'extraction du dysprosium (100mg/L)..	113
Figure III-26: Effet de pH de la phase l'alimentation sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).	115
Figure III-27: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).	116
Figure III-28: Effet de la concentration de la phase interne HNO ₃ sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).....	118
Figure III-29: Effet de la concentration de la phase interne HNO ₃ sur la stabilité de la membrane pour l'extraction du dysprosium.	119
Figure III-30: Effet du type de la phase interne sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).	120
Figure III-31: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).....	122
Figure III-32: Effet du rapport de traitement sur l'extraction du dysprosium (100mg/L). .	123
Figure III-33: Effet du type de diluant sur l'extraction du Dy(III) (100mg/L).....	124
Figure III-34: Effet du type de diluant sur la stabilité de la membrane pour l'extraction du dysprosium.	125
Figure III-35: Effet de l'ajout du sel NaCl sur l'extraction de Dy(III) (100mg/L) par MLE. ..	126
Figure III-36: Effet de la matrice naturelle sur l'extraction de Dy(100mg/L) par MLE.	127
Figure III-37: Effet de la concentration initiale du dysprosium sur l'extraction par MLE. ...	128
Figure III-38: Effet de la température sur l'extraction de Dy(III) (100mg/L) par MLE.....	129

Liste des figures

Figure III-39: Effet de la température sur la stabilité de l'émulsion pour l'extraction de Dy(III) par MLE.	130
Figure III-40: Effet de la concentration du tensioactif Span 80 sur l'extraction de samarium (100mg/L).	132
Figure III-41: Effet de la concentration du tensioactif Span80 sur la stabilité de la membrane pour l'extraction de samarium.	133
Figure III-42: Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction de samarium (100mg/L).	134
Figure III-43: Effet de la concentration de l'extractant sur la stabilité de la membrane pour l'extraction de samarium.	135
Figure III-44: Effet des extractants D2EHPA, TOPO et leur mélange sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L).	137
Figure III-45: Effet des extractants D2EHPA, TBP et leur mélange sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L).	138
Figure III-46: Effet des extractants D2EHPA, TBP, TOPO et leur mélange sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L).	139
Figure III-47: Effet du temps d'émulsification sur l'extraction de samarium (100mg/L).	140
Figure III-48: Effet de la concentration de la phase interne HNO ₃ sur l'extraction du samarium (100mg/L).	143
Figure III-49: Effet de la concentration de la phase interne HNO ₃ sur la stabilité de la membrane pour l'extraction du samarium.	143
Figure III-50: Effet du type de la phase interne sur l'extraction du samarium (100mg/L).	144
Figure III-51: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du samarium (100mg/L).	145
Figure III-52: Effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de la membrane pour l'extraction du samarium.	146
Figure III-53: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane sur l'extraction du samarium (100mg/L).	148
Figure III-54: Effet du rapport de traitement sur l'extraction de samarium (100mg/L).	150
Figure III-55: Effet du type de diluant sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L).	151
Figure III-56: Effet du type de diluant sur la stabilité de la membrane pour l'extraction du samarium.	152
Figure III-57: Effet de la concentration initiale de samarium sur l'extraction par MLE.	153
Figure III-58: Effet de pH de la phase externe sur l'extraction du samarium (100mg/L).	155
Figure III-59: Effet de l'ajout de sel NaCl sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L) par MLE.	156
Figure III-60: Effet de l'ajout de sel sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L) par MLE.	157
Figure III-61: Effet de l'ajout de sel KNO ₃ sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L) par MLE.	158

Liste des figures

Figure III-62: Effet de la température sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L) par MLE. 159

Liste des tableaux

Tableau II-1 Exemples de têtes hydrophiles des tensioactifs.	29
Tableau II-2: Dispositifs d'émulsification [34].	37
Tableau II-3: Abréviation, nom et découverte et étymologie des terres rares.	43
Tableau II-4: Propriétés chimiques et physiques des terres rares.	48
Tableau II-5: Principales caractéristiques du cérium [63].	53
Tableau II-6: Principales caractéristiques du dysprosium.....	55
Tableau II-7: Principales caractéristiques de samarium.	58
Tableau III-1: Caractéristiques de l'homogénéiseur ULTRA-TURRAX.	65
Tableau III-2: Réactifs utilisés.	65
Tableau III-3: Rupture obtenue dans le cas du cérium sous les différentes conditions opératoires.	72
Tableau III-4: Rupture obtenue dans le cas du dysprosium sous les différentes conditions opératoires.	75
Tableau III-5: Rupture obtenue dans le cas du samarium sous les différentes conditions opératoires.	78

Nomenclature

Symbole	Définition
MLE	Membrane liquide émulsionnée
YAG	Yttrium Aluminium Grenat
MLEs	Membranes liquides émulsionnées
E/H	Emulsion eau dans huile
H/E	Emulsion Huile dans eau
MLS	Membranes liquides supportées
E/H/E	Emulsion eau dans l'huile dans l'eau
CMC	Concentration micellaire critique
HLB	La balance hydrophile-lipophile
HLD	La déviation hydrophile-lipophile
SSD	Solid state drive
l'IRM	L'imagerie par résonance magnétique
Span80	Sorbitane monooléate
TBP	Tributylphosphate
V_{int}/V_{mem}	Rapport volumique de la phase interne sur la membrane
V_{mem}/V_{ext}	Le rapport de traitement
D2EHPA	Bis (2-ethylhexyl) phosphate
CYANEX 272	Acide diisooctylthiophosphinique
TOPO	Trioctylphosphinie oxide
TR	Terres rares
Ce	Cérium
Dy	Dysprosium
Sm	Samarium

Abréviations

Unités physiques

Symbole	Définition
m^2/m^3	Mètres carrés par mètre cube
μm	Micromètres (10^{-6} m)
kg	Kilogramme (10^3 g)
kJ/mol	Kilojoules (10^3 J) par moles
nm	Nanomètres (10^{-9} m)
g/cm^3	Gramme par centimètre cube (10^{-2} m)
$^{\circ}C$	Degré Celsius
Å	Angström
eV	Electron volt
$^{\circ}F$	Degré Fahrenheit
mg	Milligramme (10^{-3} g)
W	Watt
L	Litre
tr/min	Tour par minute
mm	Millimètre (10^{-3} m)
mPa s	Milli pascal (10^{-3} Pa) seconde
μL	Microlitres (10^{-3} L)
ml	Millimètre (10^{-3} m)
cm	Centimètres (10^{-2} m)
min	Minute
mg/L	Milligramme (10^{-3} g) par litres
g/L	Gramme par litres

Nomenclature

Symboles chimiques

Symbole	Définition
Sc	Scandium
Y	Yttrium
La	Lanthane
Ce	Cérium
Pr	Praséodyme
Nd	Néodyme
Pm	Prométhium
Sm	Samarium
Eu	Europium
Gd	Gadolinium
Tb	Terbium
Dy	Dysprosium
Ho	Holmium
Er	Erbium
Tm	Thulium
Yb	Ytterbium
Lu	Lutétium
NdFeB	Néodyme-Fer-Bore
SmCo	Samarium-cobalt
BaTiO	Les titanés de baryum
^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce et ^{142}Ce	Radionucléide de cérium
CeO_2	Oxyde de cérium
Dy^{3+}	Ion de dysprosium trivalent
Sm^{3+}	Ion de samarium trivalent
HNO_3	Acide nitrique
H_2SO_4	Acide sulfurique
HCl	Acide chlorhydrique
HClO_4	Acide perchlorique

Nomenclature

Na_2SO_4	Sulfate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
KNO_3	Nitrates de potassium

A rectangular box with a marbled, grey and white pattern. The text is centered within this box.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

I. Introduction générale

Les procédés membranaires s'inscrivent parfaitement dans les objectifs de développement durable, pour extraire et récupérer certains composés à valeur ajoutée à partir des solutions industrielles, ou à purifier certains produits de haute valeur ajoutée, comme des substances thérapeutiques issues de l'industrie pharmaceutique. D'une part, ces techniques constituent une alternative propre aux anciennes techniques d'extraction et de séparation, très polluantes, d'autre part, ils sont plus simples, plus efficaces et économes en énergie. Dans cette thèse, Le procédé de séparation par membrane liquide émulsionnée (MLE) est un nouveau procédé membranaire basé sur le transfert de matière à travers une membrane liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction. C'est une méthode prometteuse pour la séparation et la purification des systèmes complexes, ainsi que la récupération et la concentration des polluants présents à faibles concentrations [1].

La membrane liquide est la phase organique qui sépare les gouttelettes encapsulées (phase interne) dans l'émulsion de la phase externe. Les MLEs fournissent une technique potentiellement puissante pour effectuer diverses opérations de séparation, en permettant au soluté à extraire d'être fortement concentré dans la phase de réception. L'utilisation des MLEs dans des procédés de séparation a mené à d'innombrables résultats fructueux notamment dans plusieurs domaines, les MLEs se sont également avérées très efficaces pour la séparation d'une série de polluants organiques et minéraux des effluents industriels tels que les acides acétique et propénoïque, les composés phénolés et les métaux lourds [2-4]. Le système de MLE a été aussi utilisé pour synthétiser des produits de valeur tels que les particules fines à base des métaux nobles utilisées dans les industries chimiques et électroniques [5], les cristaux inorganiques avec des morphologies spéciales utilisés dans la fabrication des catalyseurs, semi-conducteurs et céramiques [6,7] et le xylitol (type de sucre) qui a des avantages sanitaires (pour les diabétiques) [8].

De nos jours, les ions de terres rares ne cessent d'impressionner les scientifiques par leurs multiples applications. Les matériaux activés aux ions terres rares

Introduction générale

connaissent un nombre incroyable d'applications et une grande partie de la technologie optique de pointe d'aujourd'hui et les innovations futures comptent sur leurs propriétés uniques.

À la fin du XIXe siècle, on désigne sous ce vocable «Terres Rares» un certain nombre des métaux qui oxydes difficilement réductibles et dont les propriétés chimiques sont très peu différentes [9]. Cette forte ressemblance chimique a rendu difficile la découverte et l'analyse des différentes terres rares qui ne sont atteignables que si l'on arrive à isoler et purifier suffisamment les différents éléments contenus dans un minerai. L'objectif général de cette thèse concerne l'extraction et la concentration de trois éléments de terres rares à savoir le cérium, le dysprosium et le samarium par un procédé d'extraction avancé : les membranes liquides émulsionnées.

Dans un premier temps, l'optimisation de la préparation des émulsions E/H stabilisée par le Span 80 comme tensioactif non-ionique et d'extractant dans le kérosène comme diluant et une phase aqueuse interne (de réception) d'acide nitrique. Puis, les effets de plusieurs paramètres opératoires sur la stabilité des émulsions E/H sont étudiés.

Dans un second temps, l'utilisation des émulsions eau-dans-l'huile préparées pour l'extraction des terres rares en solutions aqueuses est examinée. L'influence de plusieurs paramètres opératoires, tels que la concentration du tensioactif, la concentration de l'extractant, le type d'extractant, le temps d'émulsification, la vitesse d'agitation, le pH de la phase externe, la concentration de la phase interne, le type de la phase interne, la concentration initiale de chaque terre rare, les matrices naturelles, le type de diluant, la présence de sels et la température, affectant l'extraction des trois terres rares est étudiée.

Ce manuscrit s'organise en deux parties : La première partie de cette thèse consiste en une étude bibliographique détaillée et consacrée à la description des terres rares, à leurs utilisations, aux procédés de séparation et aux différentes étapes du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

Dans la deuxième partie, une étude complète de l'extraction des terres rares par membrane liquide émulsionnée a été réalisée. Dans un premier temps, les effets des paramètres opératoires tels que la concentration du tensioactif, la

Introduction générale

concentration de l'extractant, le temps d'émulsification, la vitesse d'agitation, la concentration de la phase aqueuse interne, le type du diluant et la température sur la stabilité de l'émulsion E/H sont étudiés.

Dans un deuxième temps, l'utilisation des émulsions E/H stable pour l'extraction des ions cérium est examinée. Les effets des conditions expérimentales tels que la concentration du tensioactif, la concentration d'extractant D2EHPA, la vitesse d'agitation, le temps d'émulsification, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, la concentration et le type d'acide dans la phase interne, la concentration de la phase externe, le type de diluant, pH de la phase externe, l'ajout de sels, l'influence des matrices réelles sur l'efficacité d'extraction ainsi que l'influence de température sont examinés et discutés.

Ensuite, l'extraction de dysprosium par membrane liquide émulsionnée a été investiguée expérimentalement en utilisant un mélange de deux extractants le D2EHPA et le CYANEX 272.

Enfin, la dernière partie de cette thèse est consacrée à l'extraction de samarium par MLE. L'oxyde de trioctylephosphine comme extractant est ajouté avec le D2EHPA à la phase membrane pour améliorer le rendement d'extraction de samarium.

Les effets de plusieurs paramètres affectant l'extraction des trois terres rares ont été étudiés, nous citons parmi ces paramètres : la concentration du tensioactif, la concentration de l'extractant, le type d'extractant, le temps d'émulsification, la vitesse d'agitation, le pH de la phase externe, la concentration de la phase interne, le type de la phase interne, la concentration initiale de chaque terre rare, la matrice naturelle, le type de diluant, la présence du sel et la température.

PREMIERE PARTIE

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

PREMIERE PARTIE**II. Revue bibliographique****II.1 Introduction**

Les techniques hydrométallurgiques appliquées à la récupération des métaux dans les effluents sont nombreuses et variées. Les méthodes utilisant des membranes, connues depuis longtemps, offrent un champ de possibilités dans le domaine de la séparation et de la concentration d'éléments. Les dernières décennies ont connu un regain d'intérêt dans l'étude du transfert de masse à travers les membranes, les membranes liquides n'y ont pas échappé tout particulièrement dans le domaine de l'extraction.

La technologie des membranes liquides est largement utilisée dans différents domaines; la pharmacie, la biotechnologie, les textiles, la papeterie, les semi-conducteurs, le tannage et le cuir, l'exploitation minière, la galvanoplastie, les produits laitiers, les aliments et boissons et le traitement des eaux usées [10,11].

L'extraction par membrane liquide a été introduite comme une alternative à l'extraction liquide-liquide et la séparation au moyen de membranes polymères solides [12]

Les membranes liquides ont de nombreux avantages d'abord la vitesse de diffusion moléculaire est beaucoup plus grande dans les membranes liquides que dans les solides. En plus l'efficacité du transfert est plus accrue par rapport aux membranes classiques : des membranes organiques ayant un faible coefficient de partage et une faible capacité peuvent tout particulièrement être utilisées [12].

Par ailleurs, cette technique permet d'utiliser de faibles quantités de solvants organiques, car le solvant est régénéré en continu ce qui rend le procédé écologique.

Enfin il est à noter que les techniques de membranes liquides sont économiques, car elles permettent d'effectuer deux opérations simultanément, à savoir la l'extraction et la déextraction du soluté.

II.2 Les membranes liquides : théorie et principe

Les membranes liquides se définissent comme une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux [13]. Elles se comportent comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou de plusieurs solutés contenus dans la phase aqueuse source (phase 1) vers la phase aqueuse réceptrice (phase 2) [14].

La membrane liquide est essentiellement constituée d'une couche (phase organique) qui sépare deux phases adjacentes (phases aqueuses) dont l'une est contaminée et l'autre réceptrice. La phase organique (membrane) est constituée d'un extractant, d'un tensioactif et d'un diluant.

Elle permet la migration d'un soluté contenu dans la phase d'alimentation (phase externe) vers la phase réceptrice (phase interne). Le transfert du soluté s'effectue par diffusion à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane, l'idée consistant à utiliser le transport à travers un liquide conduit à distinguer différents types de membranes liquides.

II.2.1 Principe des membranes liquides

La séparation par membrane liquide est un procédé utilisant une phase liquide (la membrane) qui sépare la solution à traiter contenant le composé que l'on veut extraire et une autre solution. Dans laquelle on récupèrera ce composé.

Le transfert du composé à travers la membrane, immiscible avec les deux autres phases liquides (qui sont miscibles), s'effectue par diffusion (simple ou facilitée) sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux phases séparées par la membrane.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir réaliser simultanément l'extraction et la dés extraction.

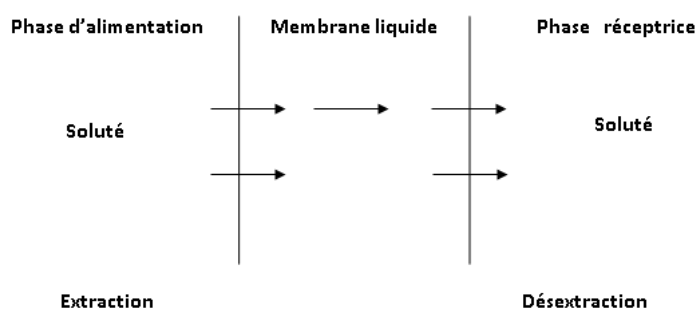


Figure II-1 Schéma de principe de la membrane liquide [15].

II.2.2 Types de membranes liquides

II.2.2.1 Membranes liquides épaisses

Elles sont constituées d'un diluant organique, non miscible à l'eau, contenant le ligand, appelé dans ce cas transporteur. Ce type de membrane liquide consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif "pont de Schulmann" Figure II-2 [16], dans ce type le système nécessite une quantité importante d'agent transporteur car le volume de la membrane par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice est considérable.

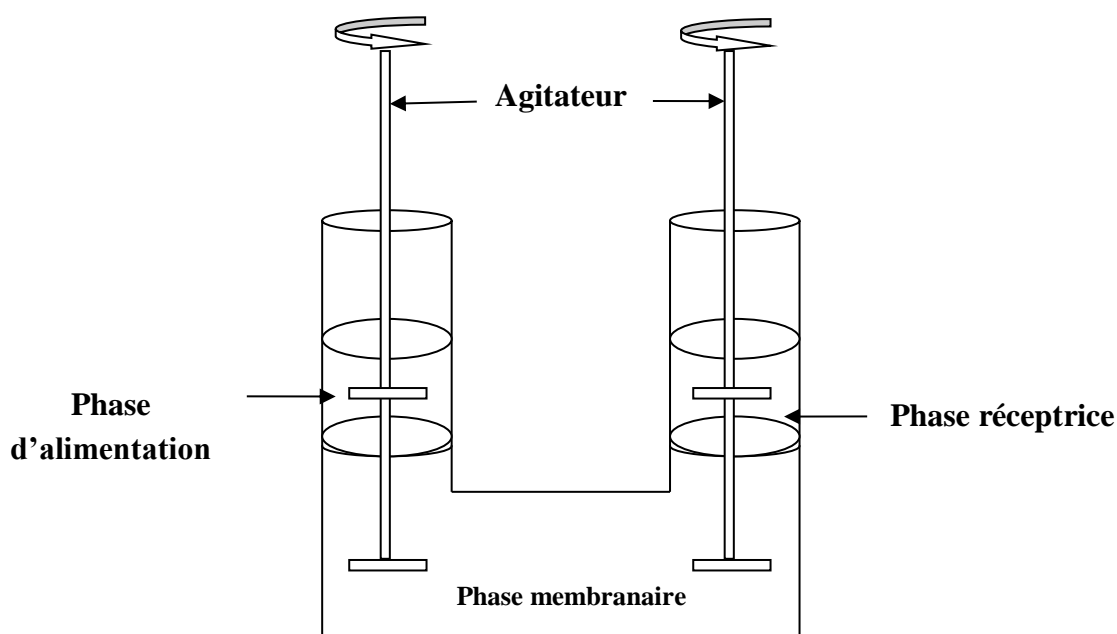


Figure II-2 : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique plus dense que la phase aqueuse).

Ce type de membrane liquide est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire dont le but de tester de nouveaux procédés séparatifs ou bien améliorer l'efficacité des systèmes déjà existant. Elles consistent en un volume d'une phase liquide organique homogène mise en contact avec deux solutions aqueuses. Selon que la phase organique est plus ou moins dense que la phase aqueuse, on distingue deux montages représentés respectivement par les Figures II-2 et II-3 [17].

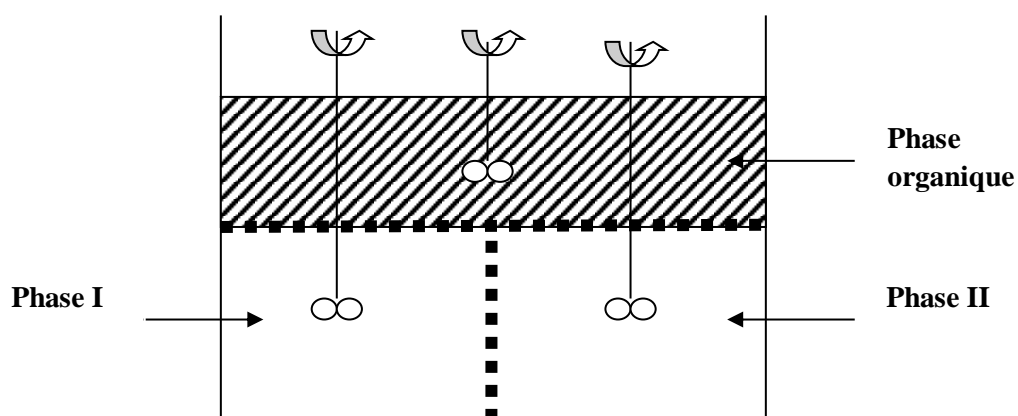


Figure II-3 : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique moins dense que la phase aqueuse).

II.2.2.2 Membranes liquides supportées (MLS)

Le terme membrane liquide supportée définit les membranes solides poreuses dont les pores contiennent une phase organique. En imprègnent des pores fins d'un solide poreux avec un liquide approprié.

L'inconvénient principal de ce type de membrane liquide est le lessivage de la phase organique qui affaiblit les propriétés de la membrane (flux et sélectivité).

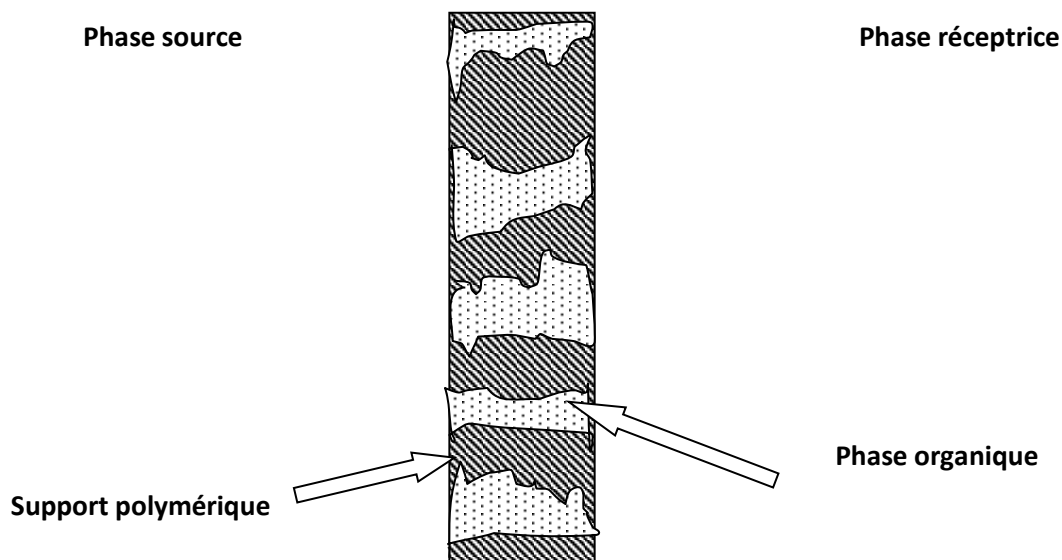


Figure II-4 : Schéma d'une membrane liquide supportée.

Une membrane liquide supportée est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer elles sont applicables à la séparation et à la concentration des métaux toxiques à partir de solutions aqueuses diluées (voir la Figure II-4) [18].

II.2.2.3 Membrane liquide émulsionnée (MLE)

Elles sont élaborées en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant. Le tensioactif est utilisé pour obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique. L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation). Le transfert des constituants se fait de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur. Cette technique fait l'objet de notre étude [17].

II.3 Extraction par Membrane Liquide Emulsionnée : Théorie et principe

Depuis l'invention de membrane liquide émulsionnée par Li en 1968 [19], les ions métalliques reçoivent un intérêt considérable. Le procédé est capable d'atteindre une grande concentration des métaux en moins d'étapes tout en maintenant la sélectivité élevée de solvant d'extraction.

L'extraction par membrane liquide émulsionnée, dite aussi extraction par émulsion, est composée de trois étapes [20].

La première étape est l'émulsification : il s'agit de la fabrication de l'émulsion où la phase aqueuse de dés-extraction (appelée aussi phase interne), vierge au départ, est dispersée dans la phase organique (appelée aussi membrane). L'aire interfaciale entre les deux phases est très importante, de l'ordre de $10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$. En effet, les gouttelettes de la phase aqueuse interne sont très petites : leur diamètre est de l'ordre du micromètre.

Puis, il y a l'extraction : l'émulsion est mise en contact avec la phase aqueuse d'alimentation (appelée aussi phase externe) et l'ensemble est agité. Au cours de ce contact, l'émulsion est dispersée dans la phase aqueuse externe, créant momentanément une double émulsion E/H/E. Le soluté à extraire est transféré d'une phase aqueuse à une autre via la phase organique, sous l'effet du gradient de concentration entre les deux phases aqueuses. En fait, l'extraction et la dés-extraction se font en une seule étape, dans un même contacteur.

Enfin, après séparation de la phase aqueuse externe et de l'émulsion par simple décantation, le procédé se termine par la coalescence physique de l'émulsion afin de récupérer la phase aqueuse de dés-extraction chargée et de recycler la phase organique.

II.3.1 Emulsion : composition, formation et rupture

Une émulsion est un système hétérogène métastable dans lequel un liquide est dispersé sous forme de fines gouttelettes, appelé phase dispersée ou interne, dans un autre liquide non miscible, appelé phase continue ou membrane. L'un des liquides est de l'eau, ou une solution aqueuse, et l'autre est un liquide insoluble dans l'eau, appelé huile. On distingue deux types d'émulsions :

huile-dans-eau ou directe si l'huile est dispersée dans la phase aqueuse et eau-dans-huile ou inverse dans le cas contraire [21].

II.3.1.1 Composition d'une émulsion

La membrane liquide est composée de quatre composants.

- Tensioactif : stabilisateur du système
- Agent d'extraction : support à transférer la cible de la phase externe à la phase interne
- Le diluant : solvant organique
- La phase interne : piéger la cible et la concentrée.

Ces quatre composants sont détaillés dans ce qui suit :

Agent tensioactif

Les agents tensioactifs sont des molécules amphiphiles possédant une longue chaîne carbonée, partie hydrophobe, et une fraction polaire, partie hydrophile. Elles se placent à la surface des gouttelettes de phase dispersées, la partie hydrophobe orientée vers la phase organique et la partie hydrophile vers la phase aqueuse. L'abaissement de la tension interfaciale entre les deux phases ainsi induit permet de retarder le retour à l'équilibre de l'émulsion [22]. Il existe deux grandes familles de tensioactifs différenciées par la nature de la partie hydrophile. Les tensioactifs ioniques, dont la partie hydrophile est ionique, peuvent être anionique, cationique ou zwitterionique selon la nature de la charge de la fraction polaire. La partie polaire des tensioactifs non-ioniques est constituée de groupes organiques possédant un fort caractère hydrophile. Ils peuvent être moléculaires comme les dérivés du sorbitan (SPAN®, TWEEN®) ou polymériques comme les copolymères triblocs de poly (oxyde d'éthylène) et de poly (oxyde de propylène), PEO-PPO-PEO (PLURONIC®).

Tableau II-1 Exemples de têtes hydrophiles des tensioactifs.

Anionique	$-\text{CO}_2^- \text{M}^+$, $-\text{OSO}_3^- \text{M}^+$, $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$
Cationique	$\text{R}_n\text{-NH}^{(4-n)+} \text{X}^-$
Zwitterionique	$\text{N}^+\text{-R-CO}_2^-$, $\text{N}^+\text{-R-SO}_3^-$

Non ionique	O-R, -OH, -CO ₂ -R, -CONH-R.....
-------------	---

Le tensioactif possède une capacité d'association qui se développe à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique, CMC [23].

La micelle est une structure de type polymère d'association, dans laquelle les molécules de surfactif possèdent une énergie libre plus faible qu'en solution [24].

La micellisation est le résultat d'un compromis entre les effets qui tendent à favoriser l'extraction du surfactif de la phase aqueuse, tel l'effet hydrophobe, et les effets qui favorisent la dissolution du surfactif dans l'eau ou ceux qui s'opposent à la formation de la structure micellaire [25].

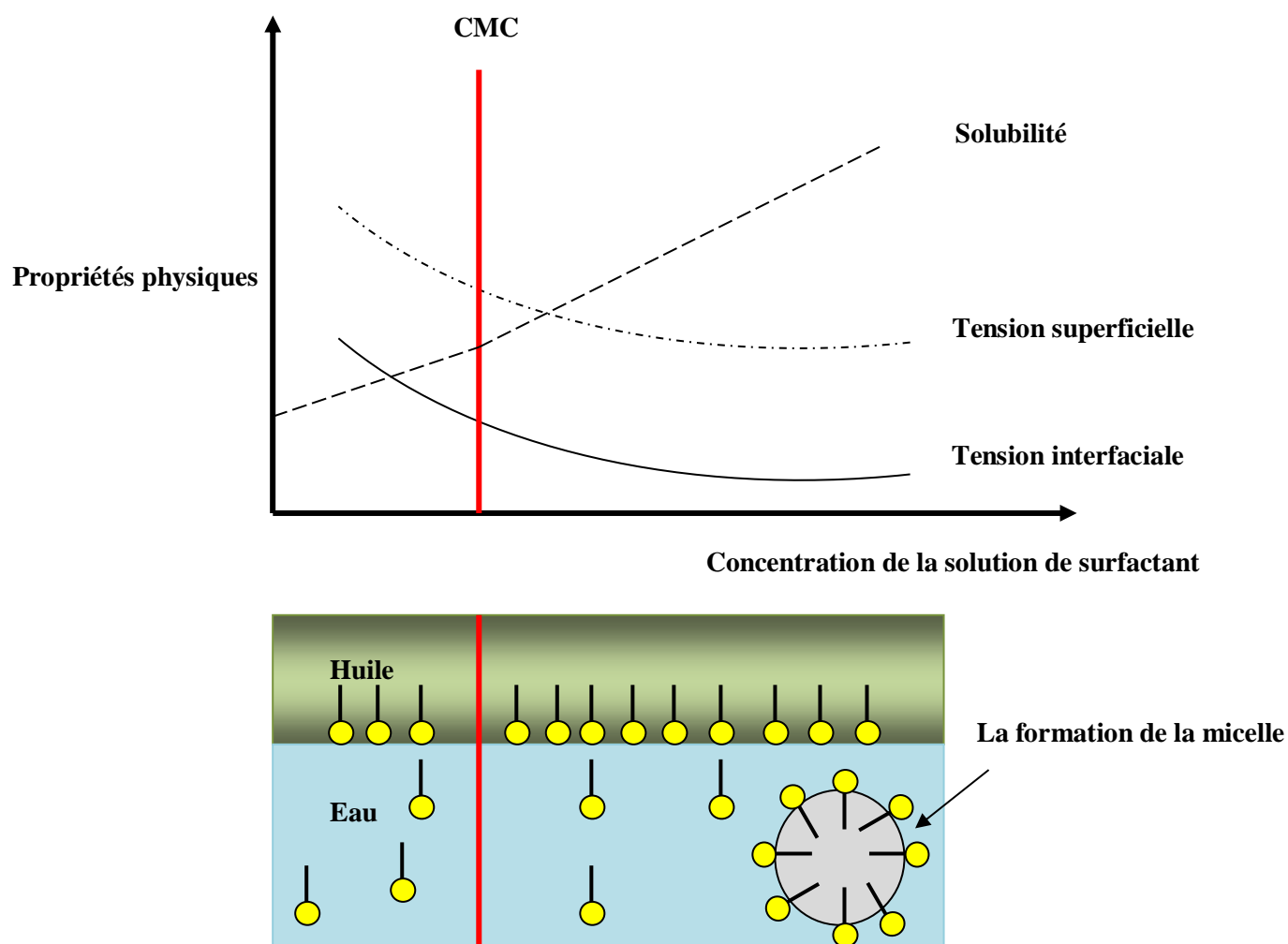


Figure II-5 : Tension superficielle, tension interfaciale, la solubilisation et la formation d'une micelle en fonction de la concentration de la solution du surfactant [26].

En particulier on utilise la CMC comme mesure de l'hydrophilie relative d'un surfactif ou d'un mélange, dans un environnement physico-chimique donné. Comme l'hydrophilie d'un mélange de surfactif est lié aux interactions entre leurs groupes polaires et l'eau, ainsi que celles entre les groupes polaires eux-mêmes.

Les micelles sont responsables d'une propriété fondamentale des solutions de surfactif : leur pouvoir solubilisant.

La solubilisation micellaire peut se produire suivant divers mécanismes, elle permet de solubiliser de l'huile dans de l'eau (voir la Figure II-5) ce qui est d'un grand intérêt pratique dans de nombreuses applications comme la détergence, la séparation ou l'extraction sélective [27].

D'une manière générale, le tensioactif doit être majoritairement soluble dans la phase continue du fait de sa courbure à la surface des gouttelettes de phase dispersée [28]. Ainsi, un tensioactif ayant un fort caractère hydrophile stabilisera préférentiellement une émulsion huile-dans-eau. Selon l'application souhaitée, les propriétés émulsifiantes du tensioactif, ou plus généralement, du mélange de tensioactifs utilisé devront être ajustées. Ainsi, pour chaque émulsion, l'optimisation de la formulation est longue et coûteuse étant donné le nombre important de tensioactifs commerciaux et de combinaisons possibles. Le système HLB, « Hydrophilic Lipophilic Balance », a été développé afin de faciliter ce choix en permettant de prédire les propriétés émulsifiantes d'un tensioactif à partir des fractions massiques des groupes hydrophiles et lipophiles de cette molécule [29]. Le caractère hydrophobe d'un tensioactif diminue avec l'augmentation de la valeur de son HLB.

- ***Tensioactifs et balance hydrophile-lipophile***

Selon la longueur de la chaîne lipophile et sa composition et selon la nature de la tête hydrophile, le tensioactif peut être plutôt hydrophile ou plutôt lipophile. La balance hydrophile-lipophile (HLB) mesure cette tendance et est donnée par le fournisseur. Elle peut être calculée dans certains cas : par exemple, pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés (esters d'acides gras ou polyols polyéthoxylés), la HLB vaut $(E+P)/5$ où E et P sont les pourcentages massiques respectifs des motifs éthoxy- et des polyols. La HLB est peu précise (à 2

unités près) et ne tient compte que des propriétés du tensioactif, c'est pourquoi ce paramètre est seulement qualitatif : si $HLB < 7$, on a une émulsion eau dans huile (E/H) et si $HLB > 8$, on a une émulsion huile dans eau (H/E) [29].

- **La déviation hydrophile-lipophile**

En plus des propriétés physico-chimiques intrinsèques du tensioactif, les systèmes eau/huile/tensioactif dépendent des paramètres liés à l'environnement du tensioactif que la HLB ne prend pas en compte. Un nouveau concept, la déviation hydrophile-lipophile (notée HLD), est développé pour mieux caractériser les émulsions [30].

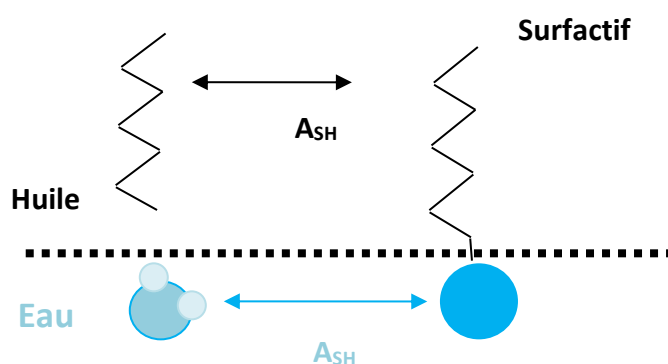


Figure II-6 : Interactions entre tensioactif et molécules d'eau et d'huile à l'interface.

La déviation proprement dite est comparée à la formulation optimale de l'émulsion dans laquelle le tensioactif a autant d'affinités pour l'eau que pour l'huile, c'est-à-dire dans laquelle l'interaction entre la chaîne apolaire du tensioactif et l'huile est égale à celle entre la tête polaire du tensioactif et l'eau (Figure II-6). Si la HLD est négative (respectivement positive), le tensioactif a une tendance hydrophile (respectivement lipophile), c'est-à-dire qu'il favorise la production d'une émulsion huile dans eau (respectivement celle d'une émulsion eau dans huile). Dans le cas simplifié où la phase aqueuse contient du chlorure de sodium comme sel et où le diluant est un alcane, deux formules empiriques existent pour calculer la déviation hydrophile-lipophile.

Si le tensioactif est ionique,

$$HLD = \sigma + \ln[NaCl] - k \times ACN + t \times \Delta T + a \times A \quad (1.1)$$

Si le tensioactif est non ionique et éthoxylé,

$$HLD = \sigma - EON + b \times [NaCl] - k \times ACN + t \times \Delta T + a \times A \quad (1.1)$$

La signification des notations dans ces deux formules est la suivante :

- σ , α , k et t , paramètres propres au tensioactif.
- $[NaCl]$, fraction massique du sel dans la phase aqueuse (en%).
- ACN , nombre d'atomes de carbone dans la molécule d'alcane.
- ΔT , différence de température avec la température de référence (25°C).
- A , fraction massique d'alcool éventuellement rajouté.
- EON , nombre de groupes « oxyde d'éthylène » dans le tensioactif non ionique et éthoxylé.

Le tensioactif choisi pour la fabrication et la stabilisation des émulsions dans le procédé d'extraction par MLE doit obéir aux critères suivants [14] :

- Abaissement du taux de dissolution des globules d'émulsion dans un mélangeur.
- Il doit être complètement immiscible avec la phase d'alimentation et la phase réceptrice.
- Très soluble dans la phase membranaire.
- Abaissement du taux de gonflement des globules d'émulsion dû à la pression osmotique.
- Perfectionnement du taux d'extraction de métal.
- Gardant la sélectivité élevée pour que le métal soit séparé.
- Facilité d'émulsification.
- Stabilité chimique de l'agent tensioactif.

Transporteur (Extractants)

Un transporteur connu également en tant qu'agent extractant est un composé actif responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre. Il détermine le flux et la sélectivité membranaire pour un soluté considéré par sa nature, sa concentration, son hydrophobicité et ses caractéristiques cinétiques, telles que les vitesses de complexation et de décomplexation. On distingue trois catégories de transporteurs : acides, basiques et neutres selon leurs

comportements chimiques [14,31]. Un transporteur peut être acide, basique, solvatant ou neutre :

- **Extractants acides ou les échangeurs de cations :**

Ils extraient les métaux par le mécanisme d'échange de cations.

Ce sont des extractants chélatants ou non-chélatants contenant un ou plusieurs protons ionisables. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations (solutés à extraire) de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide pour former un complexe neutre. Les transporteurs de cette catégorie sont les suivants : les hydroxyoximes (P50, LIX84, LIX860), les β -hydroxyquinoléines (Kelex100), les β -dicétones (acétylacétone, LIX54), les acides carboxyliques (acides naphthéniques, acides versatiques), les acides organophosphoriques (DEHPA, D2EHPA, DBP), les acides organophosphoniques (PC88A, Ionquest 801) et les acides organophosphiniques (CYANEX 272, DTPA).

- **Extractants basiques ou les échangeurs d'anions :**

Les extractants les plus courants sont les sels d'ammonium à fort poids moléculaire. Le soluté sous la forme d'une espèce anionique dans la phase aqueuse est extrait comme un ion par le sel d'amine. Les transporteurs de cette catégorie inclus : (Primene JMT), les amines secondaires (Amberlite LA-2), les amines tertiaires (TOA, TNOA, Alamine 336) et les sels d'alcyllammonium quaternaire (Aliquat 336).

- **Extractants solvatants :**

Un composé organique est dit solvatant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les extractants solvatants les plus utilisés sont :

Les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphoryles tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO) et les esters phosphoreux (TBP).

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques.

Cependant, l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer [32]:

- Peu soluble dans les phases aqueuses d'extraction et dés extraction.
- Se solubiliser facilement en phase organique.
- Assurer le rôle de transporteur et ne pas présenter de trop fortes interactions attractives avec l'espèce à transporter.
- Haute sélectivité pour le métal séparé.
- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH. Il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être prises en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif. Seuls les extractants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- Un fort pouvoir d'extraction.
- Réagisse de manière réversible avec le métal de telle sorte que le métal peut être récupéré par une réaction d'épuration.
- Taux d'extraction élevé à l'interface externe des globules d'émulsion.

Diluant

Le diluant représente le constituant principal d'un solvant d'extraction industriel (60 à 95%) et son coût est un facteur économique essentiel. On a longtemps considéré qu'il s'agissait d'un constituant dont le rôle était surtout d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques de l'extractant : masse volumique, viscosité, volatilité, tendance aux entraînements mécaniques, etc. Divers études ont cependant montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique des échanges liquide-liquide [2]. On utilise comme diluant des mélanges complexes d'hydrocarbures issus de la distillation du pétrole. Les diluants polaires, favorisent l'homogénéité de la phase solvant

(suppression ou retardement de l'apparition d'une troisième phase). La performance de la membrane est favorisée par l'addition de diluants aromatiques et aliphatiques grâce à leur faible solubilité dans l'eau. Par conséquent, ils donnent à l'émulsion une grande stabilité.

Il y a plusieurs considérations pour choisir un diluant approprié [33] :

- Mutuellement soluble avec un agent d'extraction.
- Avoir une solvabilité élevée pour une espèce métallique à extraire, ce qui minimise à la fois le problème de la formation de la troisième phase et la basse capacité de chargement d'un solvant.
- Avoir une faible volatilité et un point critique élevé diminuant ainsi les pertes dues à la volatilité ainsi qu'aux risques d'incendie.
- Devra être insoluble dans la phase aqueuse.
- Avoir une faible tension superficielle.
- Basse toxicité en raison de souci environnemental.
- Pas cher et facilement disponible.

Plusieurs propriétés doivent être considérées dans le choix des diluants appropriés. Il s'agit notamment des propriétés telles que la gravité spécifique, la viscosité et la polarité.

Les diluants les plus couramment utilisés sont le n-hexane, le kérosène, le cyclohexane, le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme. Les diluants aliphatiques sont généralement les plus préférés que les diluants aromatiques qui sont plus toxiques.

Phase interne

Une solution acide ou basique tout dépend du soluté à extraire. Le rôle de la phase interne ou la phase de piégeage est de réagir avec le soluté par une réaction chimique, pour le convertir un composé insoluble dans la membrane et incapable de diffuser dans le sens inverse.

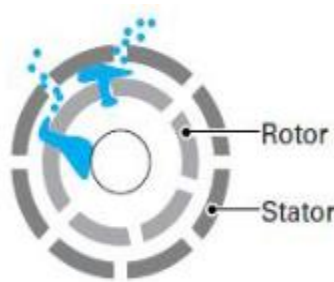
Le taux d'extraction du soluté augmente également avec une augmentation de la quantité du réactif interne présent dans l'émulsion [34].

II.3.1.2 Formation de l'émulsion

L'émulsification est formée de deux étapes successives: d'abord une étape de dispersion-mélange, que l'on appelle pré-émulsification, et qui va conduire à une simple mise en suspension des gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue (gouttelettes de l'ordre de 100 μm), puis une étape dite d'homogénéisation dont le but est de réduire la taille des gouttelettes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises et la stabiliser [35].

L'énergie nécessaire à l'opération d'émulsification peut être apportée au système de différentes façons. Les plus courantes sont les systèmes qui génèrent un cisaillement et ceux qui font appel au phénomène de cavitation. Le premier groupe rassemble, entre autres, les mobiles spécifiques à l'émulsification (turbines, hélices...), les dispositifs à rotor-stator. Le deuxième groupe comprend les techniques ultrasonores et les homogénéiseurs haute pression [31]. Le Tableau II-2 résume les techniques d'émulsification les plus utilisées dans les membranes liquides émulsionnées.

Tableau II-2: Dispositifs d'émulsification [35].

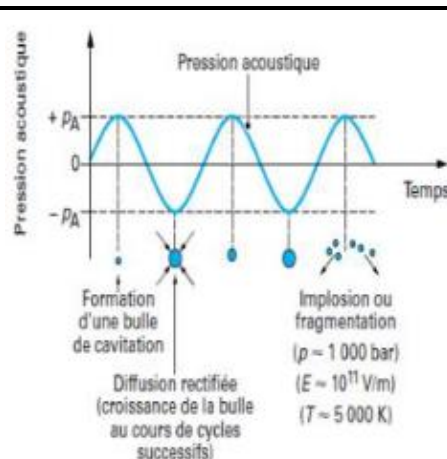
<p>Homogénéiseurs</p> <p>Le système rotor-stator est le plus couramment utilisé. Il est constitué d'un stator percé d'orifices ou de fentes plus ou moins fines et resserrées et d'un rotor tournant à grande vitesse. Le produit est aspiré dans la tête de travail, puis expulsé après avoir traversé les lames du rotor et du stator, où il subit de très forts cisaillements du fait du faible entrefer entre le rotor et le stator (de l'ordre du millimètre ou moins) et de la vitesse très élevée.</p> <p>Les homogénéiseurs produisent des émulsions très fines (gouttelettes de l'ordre de quelques micromètres, parfois moins).</p>	 <p>Le diagramme illustre un dispositif rotor-stator. Au centre, un rotor tourne à l'intérieur d'un stator fixe. Des gouttelettes bleues sont représentées en train d'être dispersées dans l'espace entre les deux composants, illustrant le processus d'émulsification.</p>
<p>Procédé ultrasonore</p> <p>Les ultrasons de puissance sont des ondes sonores dont les fréquences sont comprises entre 16 kHz</p>	

et 1 MHz. Ils sont en général émis par une surface plane vibrant de façon sinusoïdale autour de sa position d'équilibre à la fréquence f et avec une amplitude A (de l'ordre du μm).

Deux mécanismes permettent d'expliquer l'effet des ultrasons sur l'émulsification :

I. L'onde génère des instabilités à l'interface liquide-liquide qui vont induire la formation de gouttes.

II. L'implosion des bulles de cavitation près des gouttes de liquide va casser ces gouttes et on observe une réduction progressive du diamètre moyen de l'émulsion. Les émulsions générées sont très fines et très stables.

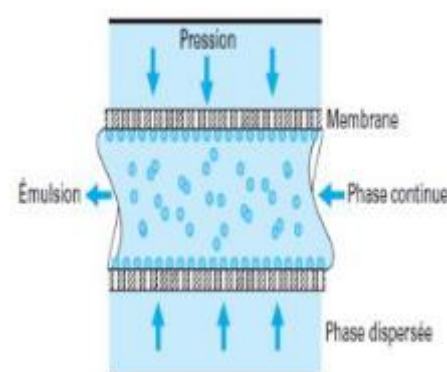


Émulsification par membranes

L'émulsification par membranes est un nouveau procédé pour l'obtention d'émulsions peu concentrées. Dans le procédé à courants croisés, le plus courant, on force la phase dispersée à passer dans la phase continue, qui contient les tensioactifs, à travers une membrane de microfiltration ou d'ultrafiltration. Les gouttes ainsi formées se détachent de la surface de la membrane par l'écoulement de la phase continue.

La taille des gouttes et la distribution de taille est uniquement liées au diamètre et à la distribution des pores de la membrane.

Ainsi, plus les pores seront petits, plus l'émulsion sera fine (on peut descendre au-dessous de $1 \mu\text{m}$).



II.3.1.3 Désémulsification (Rupture de l'émulsion)

La technique de désémulsification consiste à une séparation bien adaptée de l'émulsion qui a été utilisée dans l'extraction du soluté. Une fois que la séparation des deux liquides immiscibles (phase de membrane et phase aqueuse interne

concentrée en soluté) est réalisée, la membrane est recyclée pour une autre opération d'extraction.

Les techniques de désémulsification des émulsions eau dans l'huile les plus utilisées sont des traitements chimiques et traitements physiques.

- *Traitements physiques*

Les techniques physiques incluent le chauffage, le cisaillement, l'irradiation ultrasonore et l'application du champ électrostatique (haut voltage) à l'émulsion E/H [36].

D'autres méthodes non-conventionnelles peuvent être aussi utilisées telles que la désémulsification par congélation, micro-ondes et par membranes poreuses hydrophiles.

- *Traitements chimiques*

La désémulsification chimique nécessite l'ajout d'un produit chimique qui favorise la rupture de l'émulsion. D'après les essais déjà réalisés, on peut citer les tensioactifs polymériques, les copolymères, le polyoxyéthylène, le polyester, le polypropylène, mélange de tensioactifs [37], et les alcools [38]. Ces substances augmentent les forces d'attraction et réduisent la tension interfaciale ce qui favorise la séparation des phases aqueuses et huileuses. Cette méthode est très efficace en termes de séparation des phases mais l'inconvénient est que la substance ajoutée peut réagir avec le tensioactif et change ses propriétés physico-chimiques.

II.3.2 Transfert de matière dans la membrane liquide émulsionnée

Le transfert d'un soluté de la phase aqueuse externe à la phase aqueuse interne est composé de cinq étapes élémentaires [39] :

- Transfert du soluté du cœur de la phase externe vers l'interface externe.
- Adsorption du soluté à l'interface externe et éventuellement réaction avec un extractant.
- Transfert du soluté ou du complexe soluté-extractant à travers la membrane organique.
- Adsorption du soluté ou du complexe soluté-extractant à l'interface interne, éventuellement réaction avec un agent désextractant et libération de l'extractant dans la phase organique et du soluté dans la phase interne.

- Diffusion du soluté dans la phase interne vers le cœur de la gouttelette. Contrairement à l'extraction liquide-liquide, l'extraction par émulsion n'est pas limitée par les équilibres chimiques.

L'extractant joue le rôle de transporteur recyclable et ne peut être donc saturé : de faibles quantités d'extractant sont suffisantes et on peut donc envisager des molécules coûteuses mais très sélectives comme les éthers-couronnes par exemple. En choisissant bien l'élément de piégeage dans la phase interne, on peut obtenir une forme du soluté à extraire différente de celle existante dans la phase d'alimentation. Par conséquent, le gradient de concentration est toujours maximal et l'extraction peut être totale.

Le transfert du soluté à travers la membrane se produit naturellement par diffusion ; c'est-à-dire la différence de concentration du soluté entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice.

Le transfert ou le transport du soluté peut être changé ou amélioré par l'incorporation dans la phase de membrane des additifs, des extractants spécifiques ou des réactifs chimiques ioniques ou neutres, capables de complexer l'espèce diffusante, et de la transporter à travers la membrane [40].

Deux mécanismes appelés type I (le transport non facilité) et type II (le transport facilité), qu'un extractant (transporteur) soit présent ou pas dans la phase de membrane liquide [41].

Dans le transport de type I (non facilité), la membrane liquide organique ne contient pas un agent de transport (extractant).

La phase interne contient un composé (B) qui doit être insoluble dans la phase organique et réagit irréversiblement avec le soluté (A) qui a traversé la membrane liquide [40,42], [19,40]. Le complexe formé (AB) par la réaction entre le soluté et l'agent de piégeage (B) est insoluble dans la membrane afin d'empêcher sa diffusion de nouveau vers la phase externe. La consommation continue du soluté A dans la phase interne maintient sa concentration faible ou presque nulle, créant une force motrice suffisante pour transférer la quantité entière de A à partir de la phase externe [43]. Les exemples de ce système sont l'extraction des acides et des bases faibles contenus dans les eaux usées tels que l'élimination du phénol avec

une solution de NaOH dans la phase interne et l'élimination d'ammoniaque avec une solution de H_2SO_4 dans la phase interne [40].

Le schéma suivant montre le mécanisme de système de type I.

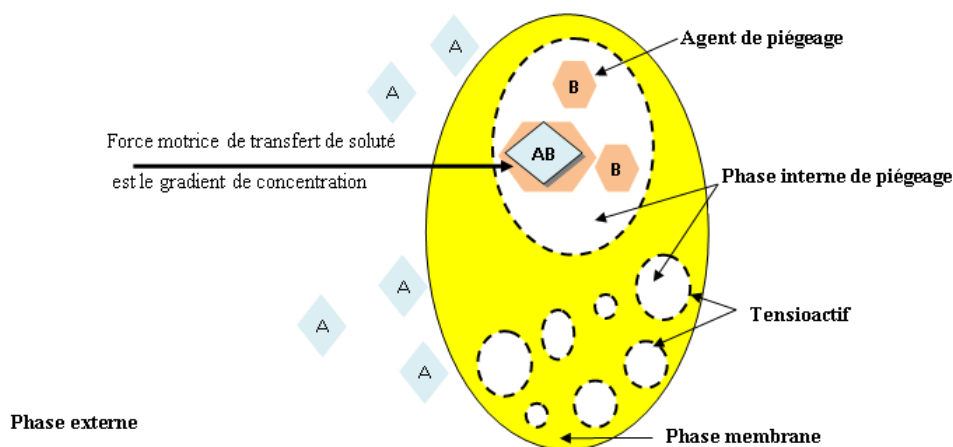


Figure II-7 : Mécanisme de transport de type I (transport non facilité).

Dans le transport de type II (transport facilité), le soluté (A) à séparer n'est pas soluble dans la phase membrane et de ce fait il a besoin d'un extractant (X), pour le transporter de la phase externe d'alimentation à la phase interne. Dans ce cas, l'extractant ou transporteur (X) est incorporé dans la phase de membrane, il est complètement soluble dans la phase de membrane est totalement insoluble dans les phases adjacentes, phase externe d'alimentation et phase réceptrice. A l'interface phase externe/phase membrane, l'extractant (X) forme sélectivement et réversiblement avec le soluté (A) à extraire un complexe (AX) soluble dans la membrane.

Grace à son gradient de concentration, le complexe (AX) diffuse à travers la membrane vers l'interface membrane/phase interne. A cette interface le complexe (AX) réagit alors avec l'agent de piégeage (B) contenu dans la phase interne pour former un complexe avec le soluté transporté (A) plus stable que le complexe formé avec le transporteur (X). En raison de cette réaction, la destruction de complexe (AX) est favorisée et le soluté (A) est irréversiblement lié à cet agent (B), alors que l'extractant (X) est régénéré et retourne à travers la membrane vers la première interface membrane/phase externe pour transporter de nouveau le reste du soluté [19,40,42,44].

Le schéma suivant montre le mécanisme de système de type II.

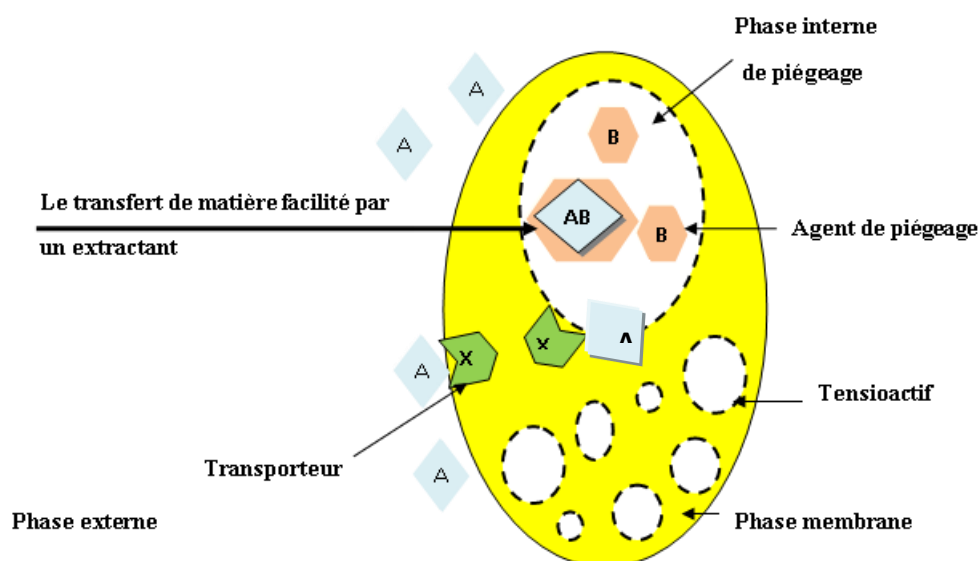


Figure II-8 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité).

On peut aussi jouer sur le gradient de pH entre la phase externe et la phase interne dans le cas des extractants acides ou basiques [10]. Ce mécanisme de transport est applicable pour la séparation des ions métalliques (métaux lourds) à partir des eaux usées et des solutions de lixiviations des mines [40].

II.4 Les terres rares

L'appellation terres rares désigne un groupe de dix-sept éléments métalliques possédant des propriétés physicochimiques semblables. Dans le tableau périodique, ces éléments constituent le groupe des lanthanides avec le scandium et l'yttrium. En plus, ces éléments se retrouvent fréquemment ensemble dans les minerais à des proportions diverses. Contrairement à ce que leur appellation laisse entendre, les terres rares ne sont pas rares puisqu'ils sont répandus à de faibles concentrations dans plus de trente-quatre pays sur cinq continents [45].

II.4.1 Découverte et nomenclature

Les terres rares ont été découvertes en 1787 par le chimiste Carl Alex Arrhenius (1757-1824) dans un échantillon de roche extrait dans une carrière à proximité du village d'Ytterby en Suède. Arrhenius nomma les nouveaux éléments chimiques avec des dérivatifs du nom du village : yttrium, ytterbium, terbium, erbium par

exemple. Johan Gadolin, en 1794, analysa chimiquement ces éléments (Tableau II-3) [46].

Le premier élément de cette série est le lanthane. Son nom vient du mot grec « lanthanein » qui signifie « cacher ». Le lanthane est resté longtemps « caché » dans les oxydes de cérium. Les terres rares empruntent en général leur nom de mots grecs ou portent le nom des villes où elles ont été découvertes.

Tableau II-3: Abréviation, nom et découverte et étymologie des terres rares.

Élément	Symbole	Année de découverte	Découvreur(s)	Étymologie	Remarque
Scandium	Sc	1878	L.F.Nilson	Scandinavie	
Yttrium	Y	1794	J.Gadolin	Ytterby (village de Suède)	
Lanthane	La	1839	C.G.Mosander	Du grec lanthano (être caché)	
Cérium	Ce	1803	J.J.Berzelius & W.Hisinger	De l'astéroïde Cérés, découvert en 1801 lui-même nommé d'après la déesse latine de l'agriculture Cérés.	
Praséodyme	Pr	1885	C.A. von Welsbach	Du grec praseos (vert) didymos (jumeau), en raison de son oxyde vert	Pr et Nd d'abord identifiés comme un seul élément par Mosander en 1839 avec le lanthane nommé «Didyme»
Néodyme	Nd	1885	C.A. von Welsbach	Du grec neos (nouveau) didymos (jumeau)	
Prométhium	Pm	1945	C.D Coryell, J.A Marinsky, L.E Glendenin	De Prométhée, personnages de la mythologie grecque	

Samarium	Sm	1879	F.Lecop de Boisbaudran	Du minéral Samarskite, lui-même nommé en l'honneur du colonel et ingénieur des mines russe V.E Samarsky-Bykhovets	
Europium	Eu	1901	E.A.Demarçay	Europe	
Gadolinium	Gd	1880	J.C.G Marignac	Nommé en 1886 en l'honneur du chimiste finlandais J.Gadolin par F.Lecop de Boisbaudran	Séparé par Marignac du didyme et par Lecoq de terbium
Terbium	Tb	1843	C.G.Mosander	Ytterby (village de Suède)	
Dysprosium	Dy	1886	F.Lecop de Boisbaudran	D'un grec dysprositos (d'un d'abord difficile)	
Holmium	Ho	1879	P.T.Cleve	De Holmia, nom latin de Stockholm	
Erbium	Er	1843	C.G.Mosander	Ytterby (village de Suède)	
Thulium	Tm	1879	P.T.Cleve	Du grec Thule qui désignait les terres les plus nordiques connues alors (assimilées par la suite à la Scandinavie)	
Ytterbium	Yb	1878	J.C.G Marignac	Ytterby (village de Suède)	

Lutétium	Lu	1907	G.Urbain, C.A. von Welsbach, C.James	Lutèce	
----------	----	------	--	--------	--

II.4.2 Classification des terres rares

Les terres rares sont souvent divisées en deux groupes terres rares légères aussi appelées terres cériques et terres rares lourdes dites aussi terres yttriques, le gadolinium étant en général l'élément frontière entre ces deux groupes (Figures II-9, II-10).

La famille des terres rares légères s'étend alors de lanthane à gadolinium, alors que les lanthanides allant du terbium au lutétium constituent la famille des terres rares lourdes. Bien qu'il ait une configuration électronique différente des lanthanides, l'yttrium possède un rayon ionique et un comportement chimique similaires à ceux de l'holmium ce qui explique sa classification dans la famille des terres rares lourdes.

Le scandium, quant à lui, a un rayon ionique plus petit. Il n'appartient par conséquent à aucun des groupes des terres rares.

Cependant, il est souvent inclut dans la famille des terres rares puisqu'il se trouve dans les mêmes gisements que les autres lanthanides et présente des propriétés chimiques proches [47].

Cette classification permet de voir les variations dans les usages potentiels des terres rares. Ainsi, les terres rares légères sont plus souvent utilisées pour les aimants de forte puissance, tandis que les terres rares lourdes sont surtout utilisées pour les lasers et les lampes fluorescentes. Par contre, ces différences entre les catégories ne sont pas finales: le dysprosium, par exemple, est une terre lourde qui permet également la confection d'aimants puissants.

Terres cériques

Terres yttriques

(Éléments découverts dans la céria)

(Éléments découverts dans l'yttria)

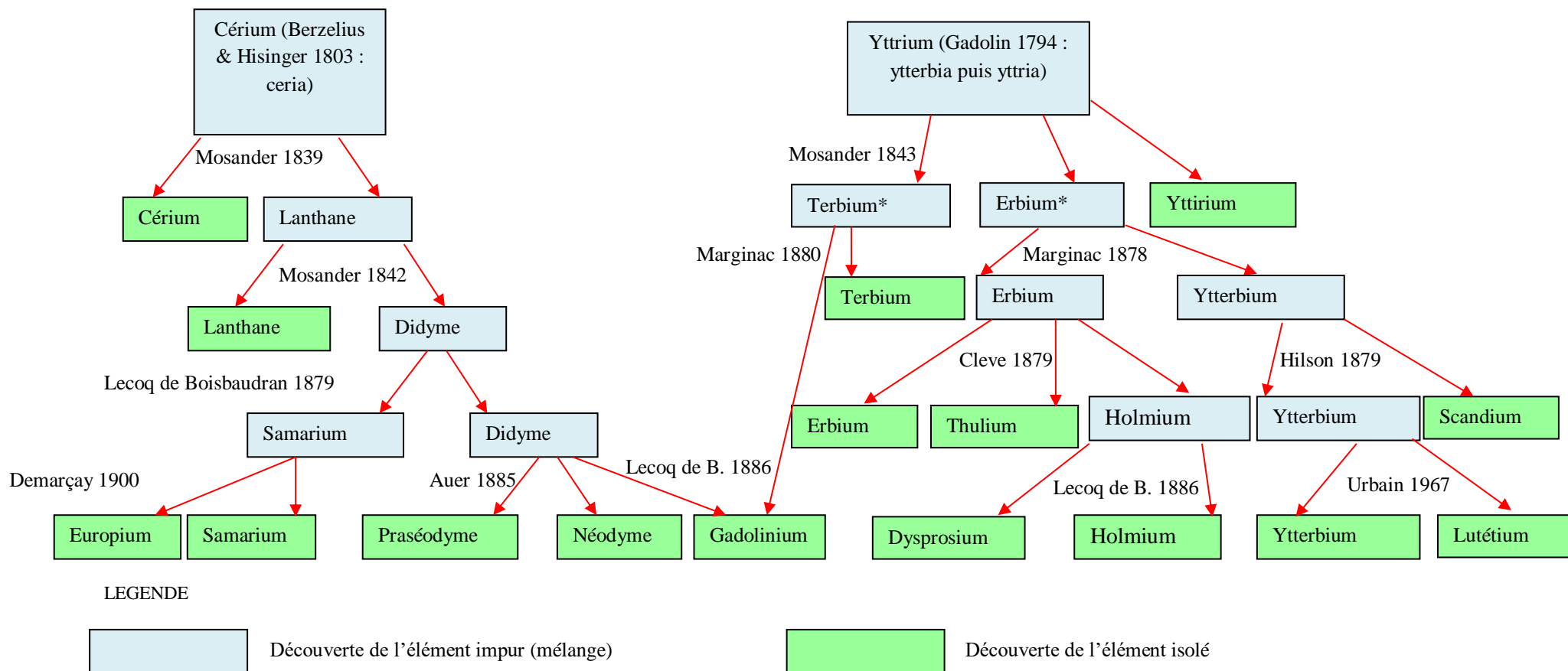


Figure II-9 : Filiation des découvertes successives des éléments.

Tableau II-4: Propriétés chimiques et physiques des terres rares.

Symbole	Z	Rayon ionique			Masse atomique	Configuration électronique	Etat d'oxydation
		2+(CN8)	3+(CN8)	4+(CN8)			
La	57	1,25	1,16	0,97	128,9	[Xe] 6s ² 5d ¹	3
Ce	58		1,143		140,116	[Xe] 6s ² 4f ¹ 5d ¹	3 ou 4
Pr	59		1,126		140,9	[Xe] 6s ² 4f ²	3
Nd	60		1,109		144,242	[Xe] 6s ² 4f ³	3
Pm	61		1,079		145	[Xe] 6s ² 4f ⁴	3
Sm	62		1,066		150,36	[Xe] 6s ² 4f ⁵	3 ou 2
Eu	63		1,053		151,964	[Xe] 6s ² 4f ⁶	3 ou 2
Gd	64		1,04		157,25	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹	3
Tb	65		1,027		157,9	[Xe] 6s ² 4f ⁹	3
Dy	66		1,019		160,5	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰	3
Ho	67		1,015		164,93	[Xe] 6s ² 4f ¹¹	3
Er	68		1,004		167,259	[Xe] 6s ² 4f ¹²	3
Tm	69		0,994		169,93	[Xe] 6s ² 4f ¹³	3
Yb	70		0,985		173,04	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	3
Lu	71	0,977	174,96	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	3		

Les lanthanides sont des éléments très faiblement électronégatifs et ils se trouvent généralement avec un degré d'oxydation +III, qui est le degré le plus stable énergétiquement.

Néanmoins, certains lanthanides peuvent aussi se présenter sous d'autres degrés, comme +IV pour le cérium ou bien +II dans le cas de l'euporium et de samarium. [47].

La configuration des électrons de valence jouant un rôle important dans les liaisons chimiques est identique pour toutes les terres rares. La série des terres rares est caractérisée par une augmentation de la masse du noyau atomique, ce qui provoque une diminution du rayon ionique très régulière et les rend plus ou moins facile à complexer avec d'autres composés (Tableau II-4) [46].

II.4.4 Applications des terres rares

Les technologies à base de terres rares n'ont pas cessé de transformer notre existence. Les domaines d'application des lanthanides sont variés et vastes, avec comme application majeure celle des aimants (Figure II-11) [48].

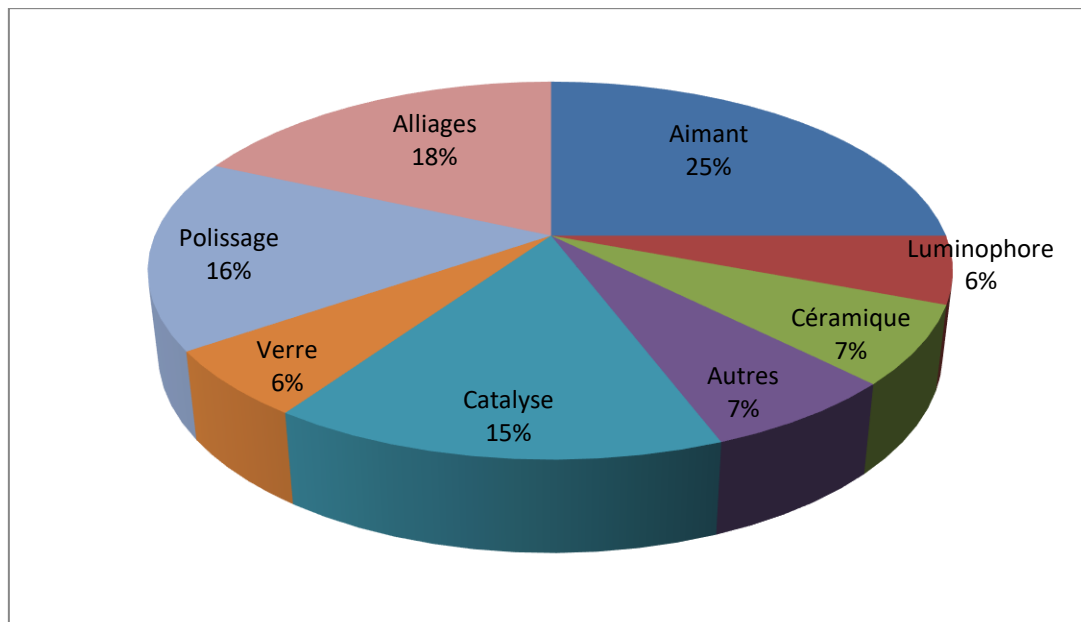


Figure II-11 : Pourcentage de la demande mondiale en terres rares par application en 2015 [48].

Les terres rares sont donc principalement utilisées pour leurs propriétés magnétiques dans les aimants permanents de type Néodyme-Fer-Bore (NdFeB). Il existe également une autre sorte d'aimant à base de terres rares, moins utilisée, composée d'un alliage samarium-cobalt (SmCo). Dans les deux cas, ce sont des

aimants de très petite taille mais extrêmement puissants, caractéristiques indispensables à la miniaturisation. Ils se retrouvent dans de nombreux produits tels que les disques durs d'ordinateurs, les écouteurs ou encore les systèmes de stockage de données comme ceux présents dans les iPods. Les aimants permanents jouent également un rôle déterminant dans les technologies vertes puisqu'ils sont par exemple nécessaires à la fabrication des éoliennes ou encore des moteurs de voitures hybrides et électriques [49].

La plupart des équipements électroniques contiennent des terres rares, comme les téléphones cellulaires, les ordinateurs portables, les tablettes et bon nombre d'équipements spécialisés, en médecine et dans le domaine militaire, par exemple. De plus, les technologies dites vertes, comme les éoliennes et les batteries des automobiles hybrides, contiennent également de grandes quantités de terres rares. Certaines de ces applications sont détaillées dans ce qui suit.

II.4.4.1 Téléphones cellulaires

Les téléphones cellulaires contiennent des terres rares dans un nombre leurs de composants. Le mode vibration de ceux-ci est le plus souvent enclenché par un aimant, qui, pour des besoins de miniaturisation, est composé de néodyme. Cet aimant contient environ un dixième de gramme de terre rare [50].

C'est peu, mais la donne change en considérant le nombre de téléphones cellulaires en circulation dans le monde.

De plus, les téléphones intelligents sont le plus souvent équipés de disques durs qui contiennent également des aimants de néodyme [20]. Certaines coques extérieures de tels appareils sont métalliques. Pour permettre un poids moins grand et pour favoriser la rigidité de l'enveloppe extérieure, des alliages comportant des terres rares (souvent de l'yttrium) permettent d'obtenir un produit fini répondant à des besoins précis. Finalement, les couleurs des écrans des cellulaires résultent, entre autres, de l'activation de différents phosphores auxquels des terres rares comme l'euprimum, le terbium et l'yttrium sont ajoutées pour augmenter l'éclat des couleurs.

II.4.4.2 Automobiles hybrides et piles rechargeables

Les piles rechargeables, qu'elles soient de simples batteries ou les batteries hautes performance des automobiles hybrides, contiennent des terres rares [51].

Jusqu'à 20 kilogrammes de terres rares différentes sont utilisées dans chaque automobile hybride mise sur le marché [51].

La majorité de cette masse se retrouve dans les piles rechargeables. Mais aussi les catalyseurs d'échappements, les feux de signalisation, les multiples accessoires motorisés et même le verre en contiennent également, ou en ont nécessité lors de leur production.

II.4.4.3 Applications médicales

Les terres rares sont utilisées en médecine pour leurs propriétés antimicrobiennes et anticoagulantes, ainsi que pour leur cytotoxicité et leur affinité pour les phosphates. Les terres rares sont exploitées dans le cas des tumeurs cancéreuses. Elles sont capables de s'accumuler dans les tissus endommagés. Le gadolinium 155 est un isotope, radioactif qui peut se fixer sur les cellules biologiques endommagées et par la suite se révéler à l'IRM [52].

Des problèmes de peau sont traités à l'aide des terres rares comme l'eczéma. Elles sont également utilisées dans les problèmes liés à la carence en calcium pour la prévention des caries ou dans le traitement de l'ostéoporose en raison de leur affinité avec le squelette. En médecine vétérinaire les terres rares sont utilisées contre l'arthrose du chien, commercialisé sous le nom d'ultrapures. Des études sont en cours pour une utilisation sur les problèmes articulaires chez l'homme, dans un but anti-inflammatoire et pour leur rôle sur la calcification [53].

II.4.4.4 Autres domaines

De nombreux autres domaines utilisent les terres rares à leur avantage. Ainsi, l'industrie médicale apprécie les propriétés de ces matériaux lorsque vient le temps de polir le verre des appareils optiques comme les lentilles [50].

Le cérium est en effet souvent utilisé dans le polissage du verre pour obtenir des équipements optiques de haute précision, tant pour la médecine que pour le domaine militaire. Les appareils photo utilisent également des terres rares, tant

pour les phosphores produisant la couleur de l'écran que pour le polissage des multiples miroirs et lentilles. Le cérium est même intégré dans certains pare-brises automobiles pour en améliorer la transparence [54].

De plus, de nombreux domaines s'intéressent aux terres rares de par leur utilisation dans les lasers, notamment la recherche scientifique, la médecine et le domaine militaire. Qu'ils servent à guider des missiles, des appareils de mesure ou à pratiquer des interventions chirurgicales, des phosphores additionnés de terres rares sont employés pour rendre les faisceaux des lasers plus éclatants et plus vifs. Le samarium est ainsi utilisé, tant pour les systèmes de guidage au laser que pour d'autres utilisations du domaine militaire.

Finalement, dans la vie de tous les jours, les terres rares jouent un rôle souvent imperceptible. L'aluminium est rendu plus rigide par l'ajout de terres rares, les panneaux solaires en utilisent, les radars incluent ces ressources dans leur fabrication et le cérium et le terbium, par exemple, sont contenus dans les ampoules fluorescentes compactes, pour ne nommer que quelques utilisations [50].

II.5 Le cérium

II.5.1 Historique

Le cérium a été découvert en 1803, à Bastnas en Suède par John Jakob Berzelius et Wilhelm Hisinger, et indépendamment en Allemagne par Martin Klaproth. Il a été nommé par Berzelius [62], découvert deux ans plus tôt (1801). À l'origine le cérium était sous la forme de son oxyde dont le nom était ceria, un terme qui est mal utilisé. Parmi les terres rares, le cérium est le plus abondant à environ 0,0046% de la croûte terrestre. On le trouve certains nombres de minéraux, y compris l'allanite (également connu sous le nom orthite), monazite, bastnasite, hydroxylbastnasite, rhabdophane, zircon, synchysite. La monazite et la bastnasite sont les deux plus importantes sources de cérium. D'importants gisements de monazite, d'allanite et de bastnasite fourniront du cérium et d'autres terres rares pour de nombreuses années à venir [55].

Le cérium a un numéro atomique de 58, une masse atomique de 140 et quatre isotopes naturels (^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce et ^{142}Ce), dont ^{140}Ce représente 88,5% de la masse totale. Sa configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$, le cérium est

susceptible de présenter deux degrés d'oxydation : +3 et +4. Thermodynamiquement, il est instable sous sa forme métallique en présence d'oxygène.

En fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, il va donc rapidement s'oxyder sous une forme allant de $Ce_2^{3+}O_3$ à $Ce^{4+}O_2$ selon la température et la pression partielle d'oxygène P_{O_2} . La forme la plus stable de l'oxyde de cérium est CeO_2 .

II.5.2 Caractéristiques

Les principales propriétés physiques du cérium sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II-5: Principales caractéristiques du cérium [56].

Nom	Cérium
Symbole	Ce
Numéro atomique	58
Masse molaire	140,116 g /mol
Masse volumique	6,77 g/cm ³ à 25° C
Electronégativité de Pauling	1,12
Température de fusion	799° C
Température d'ébullition	3426° C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,181 nm
Rayon ionique	0,102 (+3) nm ; 0,087 nm (+4)
Configuration électronique	[Xe] 4f ² 5d ¹ 6s ²
Energie de première ionisation	526,8 kJ/mol
Conductivité électrique (S/m)	1,15×10 ⁶

Structure cristalline	Cubique à face centrée
-----------------------	------------------------

II.5.3 Utilisation

Le cérium très pur est utilisé pour la production d'énergie nucléaire et comme catalyseur dans l'industrie nucléaire et automobile ; dans les appareils à micro-ondes, les téléviseurs, les lasers, en plus de certaines utilisations importantes dans l'évaluation de la pollution de l'environnement, l'agronomie et la biochimie. De plus, de nombreux composés de cérium se sont avérés importants pour les applications biomédicales [57]. Le cérium est utilisé sous forme de nitrate de cérium (quelques pourcents) dans certaines crèmes ou dans des pansements (associé à la sulfadiazine argentique) pour soigner les brûlures graves [59]. En réaction au cérium, l'organisme produit des calcifications superficielles qui diminuent les possibilités de colonisation bactérienne et préviennent « la formation d'un tissu de granulation (limitation de la cicatrisation hypertrophique) dans les brûlures » [58].

Inoculé dans l'organisme, comme d'autres substances étrangères non dégradables, il peut induire un granulome ou une sarcoïdose, plus ou moins marquée selon le statut immunitaire de l'individu [58].

Ce sont d'ailleurs les oxydes de cérium qui trouvent une importante application industrielle notamment dans le domaine, entre autres, des catalyseurs, des piles à divers métaux et alliages métalliques.

II.6 Le dysprosium

II.6.1 Historique

Le dysprosium est un métal des terres rares classé dans le groupe des terres rares lourdes.

En 1886, celui qui découvrit le gallium, Lecoq de Boisbaudran réussit un nouveau coup de génie, celui d'isoler l'oxyde de dysprosium d'un échantillon d'oxyde d'holmium, qu'on pensait jusqu'alors être une substance homogène. Le nom provient du grec et signifie « difficilement accessible », ce qui le décrit parfaitement bien.

Ce métal lourd gris argenté est à la fois flexible et extensible. Il est très impur et de ce fait très réactif. En effet, il est oxydable à l'air libre ; au contact de l'eau, il se dissout dans une fine acidité. Sous sa forme oxyde, c'est une poudre beige-jaune. Il coûtait un peu plus de 10 Euros le kilogramme en 2003, contre plus de 320€ en 2010 [12].

En raison de son rôle significatif, dû à sa résistance à la chaleur, pour les aimants permanents, le dysprosium appartient aux terres rares les plus importantes.

En vertu de ces considérations, une forte augmentation de la demande en dysprosium est à prévoir [59].

En raison de la grande variété d'applications de dysprosium, la demande s'est rapidement accrue et on estime que sa demande mondiale d'ici à 2025 sera quatre à cinq fois supérieure à l'offre [60].

Le dysprosium est de symbole atomique : Dy, numéro atomique : 66, bloc f, Période 6, élément de masse atomique 162,5 et plusieurs isotopes dont ¹⁶⁴Dy représente 28,18% de la masse totale. Le nombre d'électrons dans chacune des orbitales de dysprosium est de 2, 8, 18, 28, 8, 2 et sa configuration d'électrons [Xe] 4f¹⁰ 6s².

Le dysprosium se trouve dans divers minéraux, y compris bastnäsité, blomstrandine, euxénite, fergusonite, gadolinite, monazite, polycrase et xenotime. Il n'est pas trouvé dans la nature à l'état libre.

Le dysprosium est disponible en métal et composés de pureté de 99%.

Le dysprosium est modérément toxique, données de sécurité pour le dysprosium et de ses composés peuvent varier considérablement en fonction de la forme [61].

II.6.2 Caractéristiques

Les principales propriétés physiques du dysprosium sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II-6: Principales caractéristiques du dysprosium.

Nom	Dysprosium
Symbole	Dy
Numéro atomique	66

Masse molaire	162,5 g /mol
Masse volumique	8,551 g/cm ³ à 25 °C
Electronégativité de Pauling	1,22
Température de fusion	1412 °C
Température d'ébullition	2567 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	2,49Å
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
Energie de première ionisation	5,3989 eV
Energie de fusion	11,06 kJ/mol
Energie de vaporisation	230 kJ/mol
Structure cristalline	Hexagonale

II.6.3 Utilisation

Le dysprosium, élément de terres rares, joue un rôle de plus en plus important dans la haute technologie [61]. Il est principalement utilisé dans la fabrication des aimants permanents qui sont les éléments clés des produits électriques et électroniques. L'ajout de dysprosium aux aimants frittés Nd-Fe-B peut en augmenter la coercivité et améliorer les propriétés magnétiques du produit [62,63]. Le magnésium associé à d'autres composants est contenu dans des aimants permanents pour la fabrication de barres de contrôle dans les réacteurs nucléaires, les matériaux laser, les lecteurs de stockage de données et diverses pièces dans les appareils électriques, électroniques et médicaux [64,65]. Il est également utilisé dans la production de compositions céramiques spéciales avec des formulations BaTiO [66].

Les réserves naturelles des terres rares sont concentrées dans un petit nombre de pays [67]. En outre, il est rapporté que le dysprosium est un constituant mineur des

minerais et que son exploitation ne peut durer que 30 ans, ce qui le rend très coûteux.

II.6.4 Effet sur la santé

On trouve peu de dysprosium dans la nature, car il est présent en petites quantités. Le dysprosium est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. Le dysprosium et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés [68].

II.7 Le samarium

II.7.1 Historique

Le samarium a été découvert par spectroscopie en 1853 par le chimiste suisse Jean Charles Galissard de Marignac, par l'observation de ses fines raies d'absorption dans le didymium. Il fut isolé (sous forme d'un mélange de deux oxydes) à Paris en 1879 par le chimiste français Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran à partir de la Smarskite-(Y) [68], un minéral de formule chimique $[(Y, Ce, U, Fe)_3(Nb, Ta, Ti)_5O_{16}]$. En 1901, le chimiste français Eugène Anatole Demarçay réussit à séparer les deux oxydes et à découvrir ainsi l'euporium. Le nom du samarium provient de celui de la samarskite découverte par le Colonel Samarsky dans une mine de l'Oural.

Le samarium est de symbole atomique : Sm, numéro atomique : 62, bloc f, Groupe IIIB, Période 6, élément de masse atomique 150,36. Le nombre d'électrons dans chacune des orbitales de samarium est de 2, 8, 18, 24, 8, 2 et sa configuration d'électrons $[Xe] 4f^6 6s^2$.

Le samarium naturel est un mélange de plusieurs isotopes, dont trois sont instables ayant une longue demi-vie et 21 isotopes de samarium existent [69]. Dans sa forme élémentaire, le samarium a un aspect blanc argenté. On ne trouve pas le samarium comme élément libre dans la nature, mais se trouve dans les minerais de cerite, gadolinite, samarskite, monazite et bastnaésite. Bien que le samarium soit classé comme un élément de terres rares, il est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Il est parmi les éléments de terres rares qui sont fréquents mais difficiles et coûteux à extraire de la terre [70].

II.7.2 Caractéristiques

Le samarium est un métal assez réactif. Il a tendance à se combiner avec d'autres substances dans des conditions relativement douces. Par exemple, il réagit avec l'eau pour libérer de l'hydrogène gazeux. Il se combine facilement avec l'oxygène et de s'enflammer à environ 150 °C (300 °F) [71-73].

Les principales propriétés de samarium sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II-7: Principales caractéristiques de samarium.

Nom	Samarium
Symbole	Sm
Numéro atomique	62
Masse molaire	150,36 g /mol
Masse volumique	7,53 g/cm ³ à 25 °C
Electronégativité de Pauling	1,17
Température de fusion	1072 °C
Température d'ébullition	1900 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,229 nm
Rayon ionique	0,18 nm
Configuration électronique	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
Energie de fusion	8,63 kJ/mol
Energie de vaporisation	166,4 kJ/mol
Structure cristalline	Rhomboédrique

II.7.3 Utilisation

Le samarium, un élément des terres rares, appliqué spécifiquement aux aimants permanents au samarium-cobalt, est également utilisé dans les montres

électroniques, les équipements aérospatiaux, la technologie des micro-ondes et les servomoteurs. Les applications spécifiques de samarium dans divers domaines technologiques en ont fait un élément crucial du point de vue industriel [72].

Le samarium est utilisé dans les équipements électroniques légers dont la taille ou l'espace est un facteur limitant et où la fonction à haute température est très préoccupante. En raison de sa faible bande d'absorption spectrale, le samarium est utilisé dans le verre filtrant des lasers à l'état solide Nd:YAG pour entourer le barreau laser afin d'améliorer l'efficacité en absorbant les émissions parasites. Des composés de titanate de samarium stables ayant des propriétés diélectriques utiles conviennent aux revêtements et aux condensateurs de fréquences micro-ondes. Les applications spécifiques de samarium dans différents domaines de la technologie ont transformé le samarium en un matériau industriel d'une importance exceptionnelle [72,73].

II.7.4 Effet sur la santé

Le samarium métallique n'a pas de rôle biologique connu dans le corps humain. Les sels de samarium sont réputés pour leur efficacité à stimuler le métabolisme, mais il n'est pas certain que cet effet provienne de samarium lui-même plutôt que des autres lanthanides présents avec lui. La quantité totale de samarium chez l'adulte est de l'ordre de 50 µg, essentiellement dans le foie et les reins avec environ 8 µg /L dans le sang. Après ingestion, seuls 0,05 % des sels de samarium sont absorbés dans le sang, le reste étant directement excrété [68].

Depuis le sang, environ 45 % de samarium passe dans le foie et 45 % se dépose à la surface des os, où il demeure environ dix ans, les 10 % restants étant à leur tour excrétés. Le samarium n'est généralement pas absorbé par les plantes dans des quantités mesurables et n'entre donc pas dans l'alimentation humaine. Les sels de samarium insolubles dans l'eau ne sont pas toxiques, ceux qui sont solubles l'étant légèrement [74].

II.8 Conclusion

Cette revue bibliographique, montre la nécessité d'utiliser une technique très efficace pour la récupération et la concentration des terres rares. Les terres rares ne sont pas de la terre, mais des métaux ; et rares, et sont très peu connues du

grand public, les terres rares apparaissent au niveau mondial parmi les métaux les plus demandés ces dernières décennies.

L'extraction par membrane liquide émulsionnée est une technique simple et facile d'où elle pourrait être prometteuse pour l'extraction des éléments de terres rares.

DEUXIEME PARTIE

**EXTRACTION DES TERRES RARES :
Cérium, dysprosium et samarium par
membrane liquide émulsionnée**

*DEUXIEME PARTIE***III. Partie expérimentale : Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par membrane liquide émulsionnée****III.1 Introduction**

Les terres rares ne constituent pas un type particulier de minéraux mais appartiennent à une classe de minéraux rares. L'appellation «terre rares» fait référence à un groupe de 17 éléments métalliques chimiquement similaires dans le tableau périodique de Mendeleïev et qui comprend des terres rares légères et lourdes [75].

Actuellement, l'extraction et la récupération des métaux ou des terres rares en respectant les contraintes environnementales et techniques constituent un défi majeur tant pour la communauté scientifique qu'industrielle.

Les techniques conventionnelles d'extraction des ions métalliques à partir de leurs minerais renferment généralement les procédés suivants : Précipitation, extraction par solvant, échange ionique, adsorption et la récupération électrochimique.

L'extraction par membrane liquide émulsionnée présente une nouvelle technique en pleine expansion.

Elle s'avère être une technique prometteuse de traitement des effluents industriels en raison de sa cinétique rapide, sa simplicité de conception et facilité d'emploi.

La méthode d'extraction par MLE est l'une des méthodes les plus efficaces pour la séparation et la préconcentration des extraits lorsqu'ils sont présents dans une solution à très faible concentration. Elle peut également fournir une sélectivité et un facteur de préconcentration supérieurs à ceux des autres techniques [76-78].

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Ici, un nouveau procédé de membrane liquide émulsionnée (MLE) pour extraire les TR de la solution d'alimentation est proposé.

Dans un premier temps, l'optimisation de la composition de l'émulsion E/H est étudiée en utilisant le tensioactif Span80 avec l'extractant, le kérosène comme diluant est une phase aqueuse interne (de réception) d'acide nitrique.

Dans un second temps, l'utilisation de l'émulsion E/H préparée pour l'extraction des terres rares en solutions aqueuses est analysée. Les effets de plusieurs paramètres affectant l'extraction des trois terres rares ont été observés, nous citons parmi ces paramètres : la concentration du tensioactif ainsi que la concentration de l'extractant, le type d'extractant et le temps d'émulsification, la vitesse d'agitation, le pH de la phase externe, la concentration de la phase interne, le type de la phase interne, la concentration initiale de chaque terre rare, la matrice naturelle, le type de diluant, la présence du sel et de la température.


III.2 Protocole expérimental

III.2.1 Matériels

- Un spectrophotomètre UV-visible (Lightwave II).
- Un agitateur mécanique (Janke & Kunkel, RW20).
- Une balance analytique (RADWAG AS.510.31).
- pH mètre (HANNA).
- Un bain thermostaté.
- Des micropipettes de volumes variables : 20-100 μ L, 100-1000 μ L.
- Homogénéiseur-disperseur est de type rotor-stator (T18 basic ULTRA-TURRAX) a été utilisé pour la préparation des émulsions. Les principales caractéristiques de ce homogénéiseur sont regroupées dans le Tableau III-1.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Tableau III-1: Caractéristiques de l'homogénéiseur ULTRA-TURRAX.

<ul style="list-style-type: none"> • Puissance : 500W • Capacité volumique : 1-1,5 L • Vitesse : jusqu'à 24000 tr/min • Matériel : Stainless steel • Diamètre de rotor : 10 mm • Diamètre de stator : 7,5 mm • Viscosité max : 5000 (mPa s) 	
--	--

III.2.2 Réactifs

Les réactifs employés pour cette étude sont récapitulés dans le Tableau III-2 :

Tableau III-2: Réactifs utilisés.

Catégorie	Produits	Formule chimique	Masse moléculaire (g/Mol)	Fournisseur	CAS
Soluté à extraire (Terres rares)	Nitrate de cérium(III) hexahydraté	Ce N ₃ O ₉ .6H ₂ O	434,22	Sigma Aldrich	235538
	Acetate de dysprosium(III) hydraté	C ₆ H ₉ DyO ₆ .XH ₂ O	339,63	Sigma Aldrich	325538
	Nitrate de Samarium(III) hexahydraté	N ₃ O ₂ Sm.6H ₂ O	444,47	Sigma Aldrich	298123
Tensioactif (émulsifiant)	Sorbitane monooléate Span 80	C ₂₄ H ₄₄ O ₆	428,62	Sigma Aldrich	1338-43-8
Complexant	Arsenazo(III)	C ₂₂ H ₁₈ AsN ₄ O ₁₄ S ₂	776,37	Fluka	1276775 50608019

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Phase interne	Acide sulfurique (95%-97% de pureté) d=1,8	H ₂ SO ₄	98,08	Sigma Aldrich	7664-93-9
	Acide nitrique (pureté=60%) d=1,38	HNO ₃	63,01	Cheminova	1015181000
	Acide chloridrique (pureté=37,5%) d=1,19	HCl	36,47	Cheminova	7647-01-0
	Acide perchlorique (d=1,76)	HClO ₄	100,46	Biochem-Chemopharma	116001000a
Solvants	n-heptane (1L=0,68 Kg)	C ₇ H ₁₆	100,20	Riedel-de Haen	142-82-5
	n-hexane (d=0,66)	C ₆ H ₁₄	86,18	Riedel-de Haen	110-54-3
	Xyléné mélange d'isomères (d=0,863)	C ₈ H ₄ (CH ₃) ₂	106,17	Cheminova	1330-20-7
	Trichloréthylène (d=1,46)	C ₂ HCl ₃	131,40	Cheminova	201-167-4
	Kerosene (d=0,78)	—	—	Fluka	64742-48-9
Extractants	Bis (2-ethylhexyl) phosphate (D2EHPA)	C ₁₆ H ₂₅ O ₄ P	322,43	Fluka chemika	298-07-7
	Acide diisooctylthiophosphinique (CYANEX 272)	C ₁₆ H ₃₅ OPS	306,49	Fluka	83411-71-6
	Triocetylphosphinie oxide (TOPO)	[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₃ PO	386,63	Sigma Aldrich	78-50-2

III.2.3 Méthodes

III.2.3.1 Préparation et stabilité de l'émulsion

La phase organique ou la phase membrane est obtenue par la dissolution de quantités adéquates de tensioactif (Span80) et d'extractant [(D2EHPA) pour l'extraction du cérium, (D2EHPA+CYANEX 272) afin d'extraire le dysprosium et (D2EHPA+TOPO) pour l'extraction du samarium)] dans le kérosène sous une forme d'agitation douce et par un agitateur magnétique. La phase aqueuse interne employée est une solution d'acide nitrique.

L'émulsion E/H est produite par l'émulsification d'un volume de la phase organique avec un volume de la phase aqueuse interne à l'aide d'un homogénéiseur-disperseur Ultra-turrax à grande vitesse pendant un temps fixe de 5 min.

La stabilité de la membrane liquide est un des facteurs les plus importants influençant l'extraction du soluté.

La méthode de traceur est utilisée pour contrôler la stabilité de l'émulsion. Cette méthode consiste à introduire dans la phase interne un traceur qui ne peut ni être diffusé à travers la membrane ni être transporté par l'extractant. La présence éventuelle de ce traceur dans la phase externe est ainsi la preuve d'une rupture partielle de l'émulsion au cours du contact entre celle-ci et la phase aqueuse externe.

Le traceur que nous avons choisi est l'ion H^+ . Ce traceur est facilement détectable par une électrode de pH-mètre.

Un volume de 20ml d'émulsion est ajouté à (250ml, 200ml) d'eau distillée (phase externe). La dispersion de l'émulsion est réalisée grâce à un agitateur mécanique (Janke & Kunkel, RW20). La tige d'agitation utilisée est un propulseur à quatre lames inclinées à 45° et de 5 cm de diamètre.

Le pH de la phase externe est mesuré en continu pendant le temps de contact. La fuite des ions H^+ à partir de la phase interne vers la phase externe diminue le pH de la phase aqueuse externe et donc indique une rupture de l'émulsion.

Les variables les plus importants qui affectent la stabilité de l'émulsion sont étudiés, à savoir : la concentration du tensioactif, la concentration de

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

l'extractant, le temps d'émulsification, la vitesse d'agitation, la concentration de la phase aqueuse interne et le type de diluant.

La rupture (R) étant donnée par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{V_f}{V_{int}} \times 100 \quad (2.1)$$

V_f est le volume de fuite de la phase interne vers la phase externe.

V_{int} est le volume initial de la phase interne.

Le volume V_f est calculé par un bilan-matière grâce à la mesure du pH de la phase externe, avant et après le contact.

Le bilan de matière par rapport aux ions H^+ :

[La quantité des ions H^+ de la phase interne relarguée] = [la quantité des ions H^+ dans la phase externe à l'instant t] - [la quantité des ions H^+ dans la phase externe à l'instant t=0].

Donc :

$$V_f \times [H^+]_{int} = (V_{ext} + V_f) \times [H^+]_t - V_{ext} \times [H^+]_0 \quad (2.2)$$

$$V_f \times [H^+]_{int} = V_{ext} \times [H^+]_t + V_f \times [H^+]_t - V_{ext} \times [H^+]_0 \quad (2.3)$$

$$V_f \times [H^+]_{int} - V_f \times [H^+]_t = V_{ext} \times [H^+]_t - V_{ext} \times [H^+]_0 \quad (2.4)$$

$$V_f \times ([H^+]_{int} - [H^+]_t) = V_{ext} \times ([H^+]_t - [H^+]_0) \quad (2.5)$$

$$\frac{V_f}{V_{ext}} = \frac{([H^+]_t - [H^+]_0)}{([H^+]_{int} - [H^+]_t)} \quad (2.6)$$

$$V_f = V_{ext} \times \frac{[H^+]_t - [H^+]_0}{[H^+]_{int} - [H^+]_t} \quad (2.7)$$

$$V_f = V_{ext} \times \frac{10^{-pH_t} - 10^{-pH_0}}{[H^+]_{int} - 10^{-pH_t}} \quad (2.8)$$

V_{ext} : Volume de la phase externe (eau distillée).

$[H^+]_{int}$: Concentration de la phase interne (HNO_3).

pH_0 : pH de la phase externe à l'instant t=0.

pH_t : pH de la phase externe au temps t.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

III.2.3.2 Extraction des terres rares

La méthode de détermination de la concentration de la terre rare dans la solution aqueuse est basée sur la courbe d'étalonnage (Figure III-1) obtenue selon la loi de Beer-Lambert pour la terre rare cérium dont l'équation est la suivante :

$$C = 0,0142 A \quad (2.9)$$

Dans cette équation, A représente l'absorbance tandis que C représente la concentration de la terre rare en mg/L. L'évolution linéaire ainsi décrite est caractérisée par un coefficient de détermination $R^2 = 0,9909$.

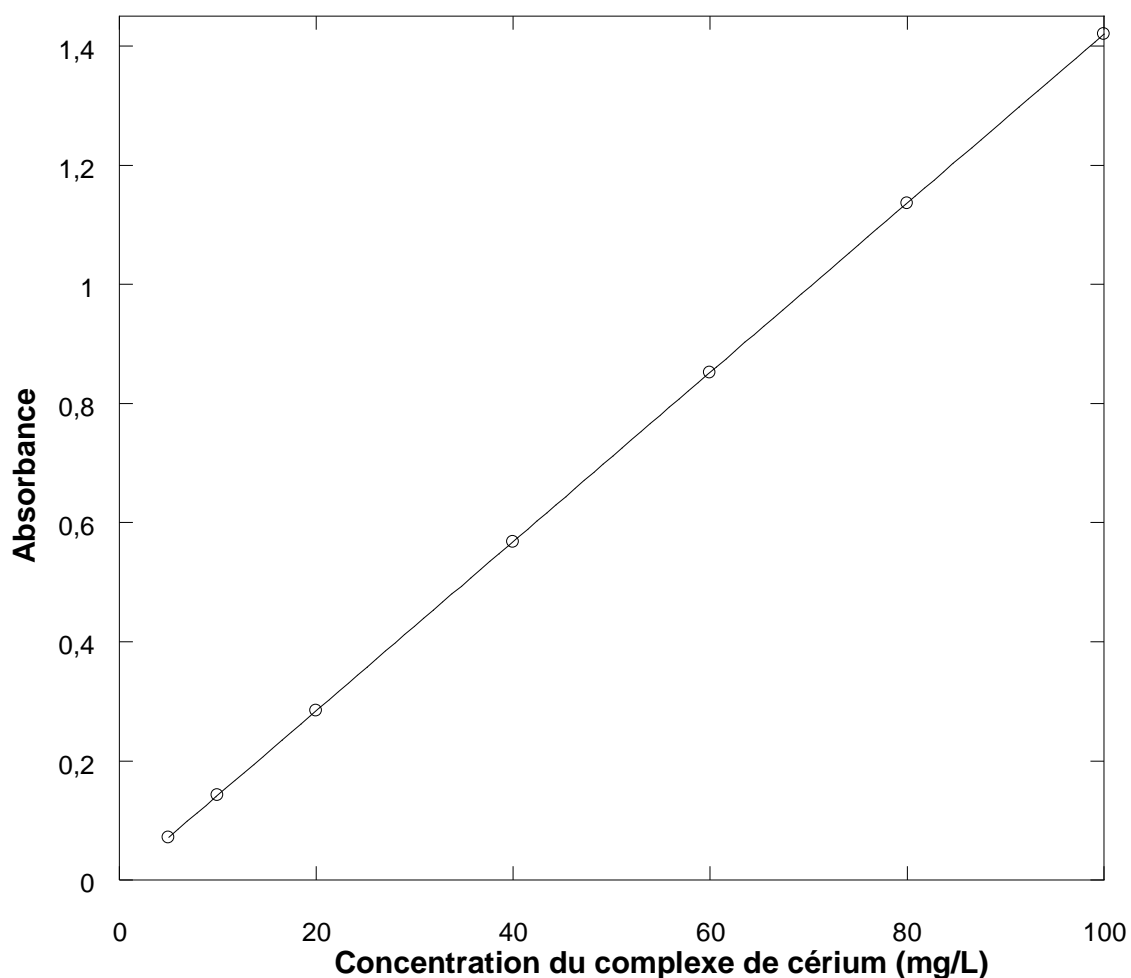


Figure III-1 : Courbe d'étalonnage du complexe de cérium ($\lambda_{\max} = 654$ nm).

Concernant l'extraction des terres rares, un volume de l'émulsion E/H préparée est dispersé par agitation modérée dans un volume de la phase aqueuse externe (250 mL pour la solution de cérium et 200 mL pour les solutions de dysprosium,

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

samarium) dans un bécher de 400 mL. L'agitateur mécanique (Janke & Kunkel, RW20) utilisé est équipé d'un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre pour assurer la dispersion d'émulsion préparée dans une autre phase aqueuse dite phase externe (E/H/E).

Des échantillons de la phase externe sont analysés pour suivre la diminution de la concentration de la phase externe (solutions des terres rares) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Lightwave II).

Le dosage des terres rares, avant et après extraction, est effectué par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe terre rare-arsenazo(III) qui est de 654 nm.

Pour chaque échantillon un volume de 100 µL est prélevé et mis dans un tube à essais contenant 2 mL de la solution tampon et 100 µL de la solution d'arsenazo(III). Pour l'échantillon de référence, on introduit dans un tube à essais les mêmes volumes de solutions d'arsenazo(III) et de tampon mais en remplaçant la solution de terre rare par de l'eau distillée.

L'efficacité d'extraction ou le rendement d'extraction est calculé par l'équation suivante :

$$\text{Efficacité d'extraction}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2.10)$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de la terre rare dans la phase aqueuse externe.

C : Concentration de la terre rare dans la phase aqueuse externe à un instant donné.

Le spectre représentant l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde est montré sur la Figure III-2.

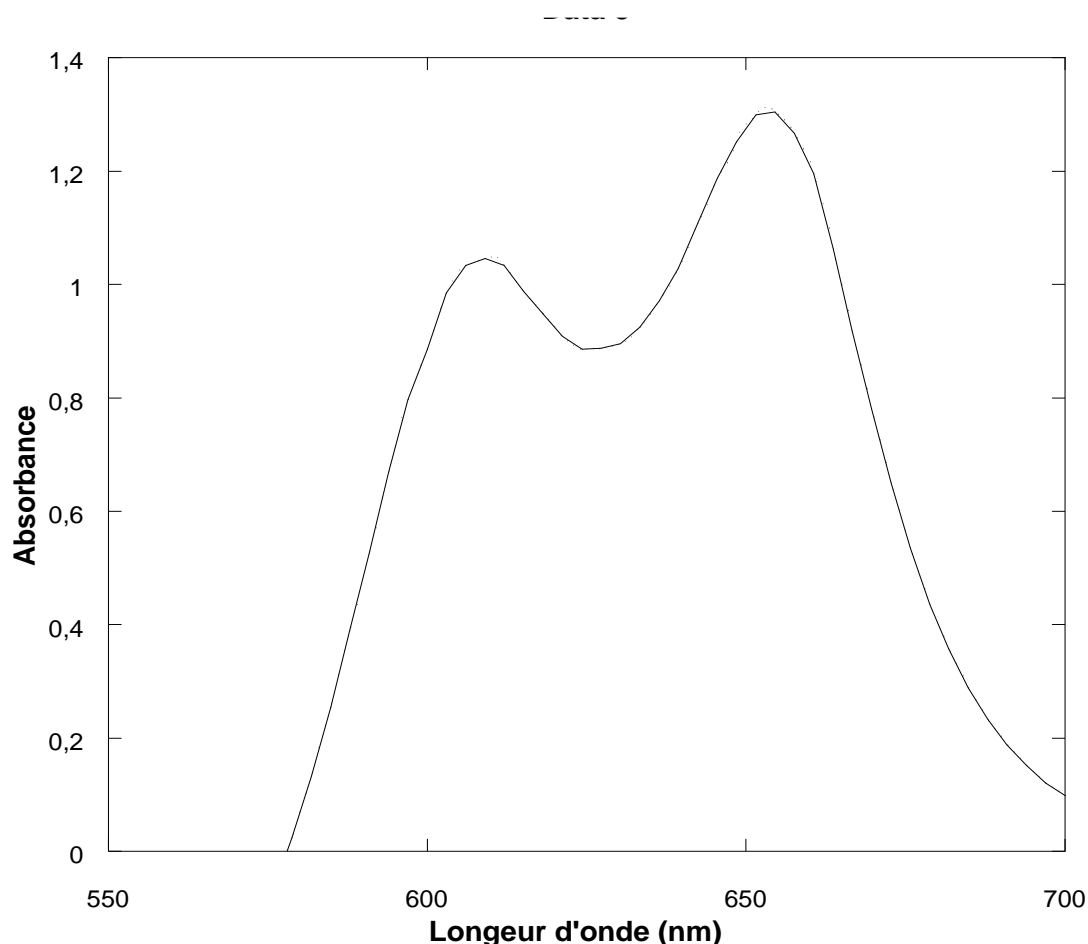
Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Figure III-2: L'absorbance du complexe de cérium en fonction de la longueur d'onde.

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Etude de la stabilité de la membrane

L'émulsion E/H dispersée dans la phase aqueuse externe doit être suffisamment stable pour une excellente extraction des terres rares. Ainsi, les paramètres importants influençant la stabilité des émulsions E/H tels que : la concentration de tensioactif, la concentration d'extractant, le temps d'émulsification, la vitesse d'agitation, la concentration de la phase interne, la température et la nature de diluant sont examinés dans cette étude pour chacune des terres rares.

III.3.1.1 Stabilité de la membrane dans le cas du cérium

La rupture calculée pour les émulsions préparées dans le cas du cérium sous les différentes conditions opératoires est présentée dans le Tableau III-3.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Tableau III-3: Rupture obtenue dans le cas du cérium sous les différentes conditions opératoires.

Paramètres opératoires	Valeur	Rupture (%)
Concentration de tensioactif Span 80 (% en masse) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion : 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 22,6 °C).</i>	1	10,09
	3	2,49
	5	3,28
	7	2,51
	9	3,24
Concentration d'extractant D2EHPA (% en masse) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion : 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 250 mL; concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 22,6 °C).</i>	0	8,99
	0,2	2,33
	0,4	2,49
	0,6	2,76
	0,8	2,84
Temps d'émulsification (minutes) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion : 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 22,6 °C).</i>	1	12,46
	3	2,02
	5	2,49
	7	2,00
	9	2,22
Vitesse d'agitation (tr/min) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion : 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 22,6 °C).</i>	100	3,27
	150	1,15
	200	2,49
	250	3,79
	300	4,79
	350	5,89
400	6,97	
Concentration de la phase interne HNO₃ (N) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion : 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en</i>	0,05	15,94
	0,1	1,11
	0,2	2,49
	0,4	3,83

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

masse); concentration de Span80: 3% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; diluant: kérosène; température: 22,6°C).	0,6	7,69
	0,8	6,27
	1	8,65
Température (°C) (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion : 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO ₃): 0,2N; diluant: kérosène).	Ambiante 22,6	2,49
	25	4,45
	35	6,17
	45	13,29
	55	39,47
	65	99,39
Solvants (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion : 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO ₃): 0,2N; température: 22,6°C).	Kérosène	2,49
	Hexane	29,26
	Heptane	68,73
	Trichloréthylène	14,64
	Xylène	18,44

Conformément au Tableau III-3, La stabilité de l'émulsion s'accroît avec l'augmentation de la concentration du tensioactif jusqu'à 3% (en masse) puis fluctue légèrement autour d'une valeur de rupture égale à 3 pour des concentrations massiques en Span80 comprises entre 3% et 9%. Il est constaté qu'à faible concentration en tensioactif (1%), l'émulsion est fragile (instable), ceci s'expliquerait par une quantité insuffisante de tensioactif pour entourer toute la phase aqueuse interne [79,80]. En outre, l'augmentation de la concentration du tensioactif au-delà de 3% diminue la stabilité de l'émulsion. Par conséquent, dans cette étude on choisit une concentration de 3% (en masse) en tensioactif Span80.

Lorsque la concentration de l'extractant augmente (0,2%), la stabilité de l'émulsion augmente aussi. Cette amélioration de la stabilité est due à la contribution de l'extractant à l'augmentation de l'épaisseur du film interfacial phase externe-phase interne, en compétition avec le tensioactif [81]. Cependant, pour des concentrations d'extractant supérieures à 0,2% en masse,

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

les émulsions deviennent de plus en plus instables. On prendra une concentration en extractant égale à 0,4% en masse pour une raison de stabilité et d'efficacité d'extraction du cérium.

Pour un temps d'émulsification insuffisant (inférieur à 5 min), la rupture de la membrane liquide est grande à cause de la grande taille des gouttelettes de la phase interne, ce qui favorise leur coalescence (coagulation) [79,82]. Une augmentation du temps d'émulsification (1 à 5 min) tend à réduire la taille des gouttelettes et améliore l'homogénéité de la phase dispersée. Par conséquent, un temps d'émulsification de 5 min a été choisi pour la suite de l'étude.

La stabilité de l'émulsion diminue avec l'augmentation des vitesses d'agitations. À des vitesses comprises entre 150 et 200 tr/min, une très bonne stabilité des émulsions E/H est observée. Quand la vitesse d'agitation augmente (à des valeurs supérieures à 200 tr/min), la taille des globules de l'émulsion diminue. Cette diminution due aux forces de cisaillement appliquées au système par l'effet de l'agitation [83] engendre une augmentation de l'aire interfaciale, ce qui est bénéfique pour la cinétique de transfert. Par conséquent, il est très important de choisir une vitesse d'agitation appropriée de 200 tr/min pour conserver la stabilité de l'émulsion.

L'augmentation de la concentration de l'acide nitrique en phase interne conduit à la déstabilisation de l'émulsion. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Bahloul et Venkatesan et al [84,85]. On peut expliquer la remontée de la rupture par une hydrolyse partielle du surfactant (Span80) catalysée par les protons. La concentration de la phase interne (0,2N) qui a donné une bonne stabilité de l'émulsion et une extraction efficace a été choisie comme concentration optimale.

Il est par ailleurs évident que la stabilité de l'émulsion diminue avec l'accroissement de la température, d'autres part l'élévation de la température entraîne une réduction de la viscosité et par conséquent la destruction du film interfacial et la diminution de l'efficacité des surfactants [86].

Ainsi, une température de 22,6°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) a été sélectionnée dans toutes les expériences.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Enfin, le kérosène apporte au système une meilleure stabilité par rapport aux autres diluants et suite au résultat donné ; la rupture la plus basse. Il a été choisi comme diluant pour la préparation des émulsions E/H.

III.3.1.2 *Stabilité de la membrane dans le cas du dysprosium*

La rupture calculée pour les émulsions préparées dans le cas du dysprosium sous les différentes conditions opératoires est présentée dans le Tableau III-4.

Tableau III-4: Rupture obtenue dans le cas du dysprosium sous les différentes conditions opératoires.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Paramètres opératoires	Valeur	Rupture (%)
Concentration de tensioactif Span80 (% en masse) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de D2EHPA+CYANEX 272: 0,7% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15 °C).</i>	0,25	41,57
	0,5	3,46
	0,75	2,08
	1	1,37
	3	1,65
Concentration d'extractant [D2EHPA+CYANEX 272] (% en masse) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de Span80 : 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15 °C).</i>	0	1,65
	0,1	0,82
	0,3	1,4
	0,5	1,89
	0,7	2,08
	0,9	2,39
	1,1	2,13
Temps d'émulsification (minutes) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de Span80 : 0,75% (en masse); ; concentration de D2EHPA+CYANEX 272: 0,7% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15 °C).</i>	1	11,26
	3	1,72
	5	2,08
	7	1,98
	9	1,64
Vitesse d'agitation (tr/min) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de Span80 : 0,75% (en masse); ; concentration de D2EHPA+CYANEX 272: 0,7% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15 °C).</i>	100	1,24
	150	0,94
	200	1,43
	250	2,08
	300	2,62
	350	3,98
	400	4,16
Concentration de la phase interne HNO₃ (N) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de Span80 : 0,75% (en masse); ; concentration de D2EHPA+CYANEX 272: 0,7% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; diluant: kérosène; température: 15 °C).</i>	0,05	8,15
	0,1	0,73
	0,2	2,08
	0,4	3,80
	0,6	5,63
	0,8	8,14
	1	11,51
Température (°C) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de Span80 : 0,75% (en masse); ; concentration de D2EHPA+CYANEX 272: 0,7% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène).</i>	Ambiante 15	2,08
	25	2,94
	35	8,13
	45	20,90
	55	37,21

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

	65	58,96
Solvants <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de Span80 : 0,75% (en masse); ; concentration de D2EHPA+CYANEX 272: 0,7% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; température: 15°C).</i>	Kérosène	2,08
	Hexane	5,23
	Heptane	5,10
	Trichloréthylène	6,76
	Xylène	9,78
	Dichlorométhane	12,31

D'après le Tableau III-4, la stabilité de l'émulsion s'intensifie avec l'augmentation de la concentration en agent tensioactif jusqu'à 0,75% (en masse) et diminue progressivement pour des concentrations plus élevées. L'excès de tensioactif augmente l'épaisseur du film interfacial entre la phase aqueuse externe et la phase aqueuse interne, ce qui se traduit par l'accroissement de la taille des globules et la viscosité des émulsions E/H [81]. Dans cette étude, une concentration en Span80 de 0,75% (en masse) a été choisie.

Pour des concentrations d'extractant variant de 0 à 0,7 %, plus la concentration de l'extractant augmente, meilleure est la stabilité des émulsions E/H. Cette amélioration de la stabilité est due à la contribution de l'extractant à l'augmentation de l'épaisseur du film interfaciale phase externe-phase interne, en compétition avec le tensioactif [81]. On prendra une concentration en extractant égale à 0,7% pour une raison de stabilité et d'efficacité de l'extraction du dysprosium.

L'augmentation du temps d'émulsification tend à réduire la taille des gouttelettes et améliore l'homogénéité de la phase dispersée. Une stabilité maximale de l'émulsion est rencontrée à des temps d'émulsification de 3 et 9 min donnant des ruptures quasi-égales, raisonnablement, un temps de 3 min devrait être retenu mais le compromis avec l'efficacité d'extraction implique la sélection d'un temps d'émulsification de 5 min, l'explication sera donnée dans la section suivante.

Un accroissement de la vitesse d'agitation jusqu'à une certaine valeur est susceptible de casser les globules de l'émulsion et de ce fait réduire l'extraction. Un grand cisaillement induit la rupture des globules de l'émulsion près du bout

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

du mobile de l'agitateur et les chocs de ces globules fragiles sur la paroi du contacteur exigent une limite supérieure à la vitesse d'agitation [87]. Ainsi, 250 tr/min est la vitesse d'agitation la plus appropriée.

On peut noter que lorsque la concentration en HNO_3 est élevée (supérieure à 0,2N), la stabilité de l'émulsion diminue. Ceci est peut-être dû, d'une part, à la propriété du tensioactif (Span80) à former des émulsions E/H plus stables dans les milieux aqueux acide ou légèrement alcalin [88]. Ainsi, on a décidé de maintenir la concentration de la phase interne à 0,2N en HNO_3 dans toutes les autres expériences.

En outre, l'augmentation de la température du milieu réactionnel induit une augmentation progressive de la valeur de la rupture, Il est donc évident qu'une température de 15°C apporte au système une stabilité optimale par rapport aux autres températures, d'où son maintien dans toutes les expériences d'extraction du dysprosium.

Finalement, tout comme dans l'extraction du cérium, le kérosène donne aussi la rupture la plus faible et par conséquent une émulsion plus stable.

III.3.1.3 Stabilité de la membrane dans le cas du samarium

La rupture calculée pour les émulsions préparées dans le cas du samarium sous les différentes conditions opératoires est présentée dans le Tableau III-5.

Tableau III-5: Rupture obtenue dans le cas du samarium sous les différentes conditions opératoires.

Paramètres opératoires	Valeur	Rupture (%)
Concentration de tensioactif Span80 (% en masse)	0,65	12,96
<i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de D2EHPA+TOPO: 0,125% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15°C).</i>	0,75	9,15
	0,85	6,77
	0,95	7,95
Concentration d'extractant [D2EHPA+TOPO] (% en	0,075	7,25
	0,1	8,93

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

masse) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de D2EHPA+TOPO: 0,125% (en masse); concentration de Span80 :0,75% (en masse) ; temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15 °C).</i>	0,125 0,15	9,15 12,37
Temps d'émulsification (minutes) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de D2EHPA+TOPO: 0,125% (en masse); concentration de Span80 :0,75% (en masse) ; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15 °C).</i>	1 3 5 7 9	10,76 9,58 9,15 10,27 8,15
Vitesse d'agitation (tr/min) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de D2EHPA+TOPO: 0,125% (en masse); concentration de Span80 :0,75% (en masse) ; temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15 °C).</i>	100 150 200 250 300 350 400	1,64 3,53 6,03 9,15 13,56 14,54 19,67
Concentration de la phase interne HNO₃ (N) <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de D2EHPA+TOPO: 0,125% (en masse); concentration de Span80 :0,75% (en masse) ; temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; diluant: kérosène; température: 15 °C).</i>	0,05 0,1 0,2 0,4 0,6 0,8 1	11,79 5,23 9,15 18,74 17,64 16,64 15,28
Solvants <i>(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de D2EHPA+TOPO: 0,125% (en masse); concentration de Span80 :0,75% (en masse) ; temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; température: 15 °C).</i>	Kérosène Hexane Heptane Trichloréthylène Xylène	9,15 27,26 32,09 22,61 36,94

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la teneur en Span80 entre 0,65% et 0,85% massique résulte en la diminution de la rupture jusqu'à une

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

valeur minimale de 6,77. Pour des concentrations supérieures en Span80, la stabilité diminue graduellement. L'explication à ces observations réside dans le fait qu'à faible concentration en tensioactif, l'émulsion est fragile suite à une quantité insuffisante pour entourer toute la phase aqueuse interne [79,80]. Plus la concentration en Span80 est importante plus les films interfaciaux (interne et externe) seront denses et plus l'émulsion sera stable [89]. Les résultats obtenus dans cette plage de concentrations sont en accord avec ceux obtenus par Djenouhat et al, Bahloul et al, Bouranene et al, Chiha et al [80,84,90,91]. Cependant, en raison du compromis stabilité-efficacité d'extraction, une concentration en Span80 de 0,75% (en masse) a été sélectionnée pour l'extraction du samarium, l'explication sera détaillée dans la section suivante.

De plus, il a été constaté que l'augmentation de la concentration de l'extractant est défavorable pour la stabilité de l'émulsion. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Venkatesan et al, Bouranene et al, Chiha et al, Venkatesan et al, Brahmia et al [85,90-93]. On prendra une concentration en extractant égale à 0,125% afin de répondre aux exigences de stabilité et d'efficacité de l'extraction du samarium comme il sera expliqué dans la section suivante.

En faisant varier le temps d'émulsification de 1 à 9 min, il a été constaté que la rupture minimale est obtenue pour un temps de 9 min. Néanmoins, pour des raisons d'efficacité temporelle et d'efficacité d'extraction du samarium, un temps de 5 min est consacré aux expériences restantes.

Pour des faibles vitesses d'agitation (100 tr/min, 200 tr/min), la rupture est faible, synonyme d'une stabilité maximale. Pour des vitesses élevées (supérieures à 250 tr/min) la rupture est importante. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une agitation plus élevée conduit à la formation de plus petits globules (grand cisaillement), augmentant ainsi l'aire interfaciale entre la phase externe et les globules de l'émulsion et accélérant aussi le transfert de matière ce qui favorise l'extraction. Par ailleurs, une grande vitesse d'agitation peut conduire à un gonflement d'émulsion et provoque de ce fait un taux de rupture plus élevé [94]. Il est très alors important de choisir une vitesse d'agitation appropriée de 250 tr/min pour conserver la stabilité de l'émulsion et conduire à une extraction

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

efficace. De plus amples explications quant à ce dernier point sont données dans la section suivante.

Pour des concentrations relativement faibles de la phase interne (comprises entre 0,05 et 0,1N), une diminution de la rupture est observée. Au-delà de ces valeurs, la stabilité de l'émulsion diminue avec l'accroissement de la concentration de la phase interne (HNO_3). La diminution de la stabilité de l'émulsion pour des concentrations de HNO_3 supérieures à 0,1N est peut être due à la réaction entre le tensioactif et HNO_3 , ce qui entraîne une perte partielle de ses propriétés tensioactives [79,82]. Bien que la stabilité maximale soit obtenue pour une concentration en HNO_3 égale à 0,1N, une concentration de 0,2N dans la phase interne est sélectionnée dans toutes les expériences d'extraction du samarium pour répondre au critère d'efficacité d'extraction comme il sera expliqué dans ce qui suit.

Enfin et similairement à ce qui a été observé dans l'extraction d'après le Tableau III-5, il est clair que le kérosène donne une stabilité optimale de l'émulsion relativement aux autres solvants.

III.3.2 Extraction des terres rares par MLE

La phase externe est une solution de terre rare, une concentration de 100mg/L a été adoptée pour chacune des terres rares étudiées.

III.3.2.1 EXTRACTION DU CERIUM PAR MLE**III.3.2.1.1 Effet du tensioactif Span80 sur l'extraction du cérium**

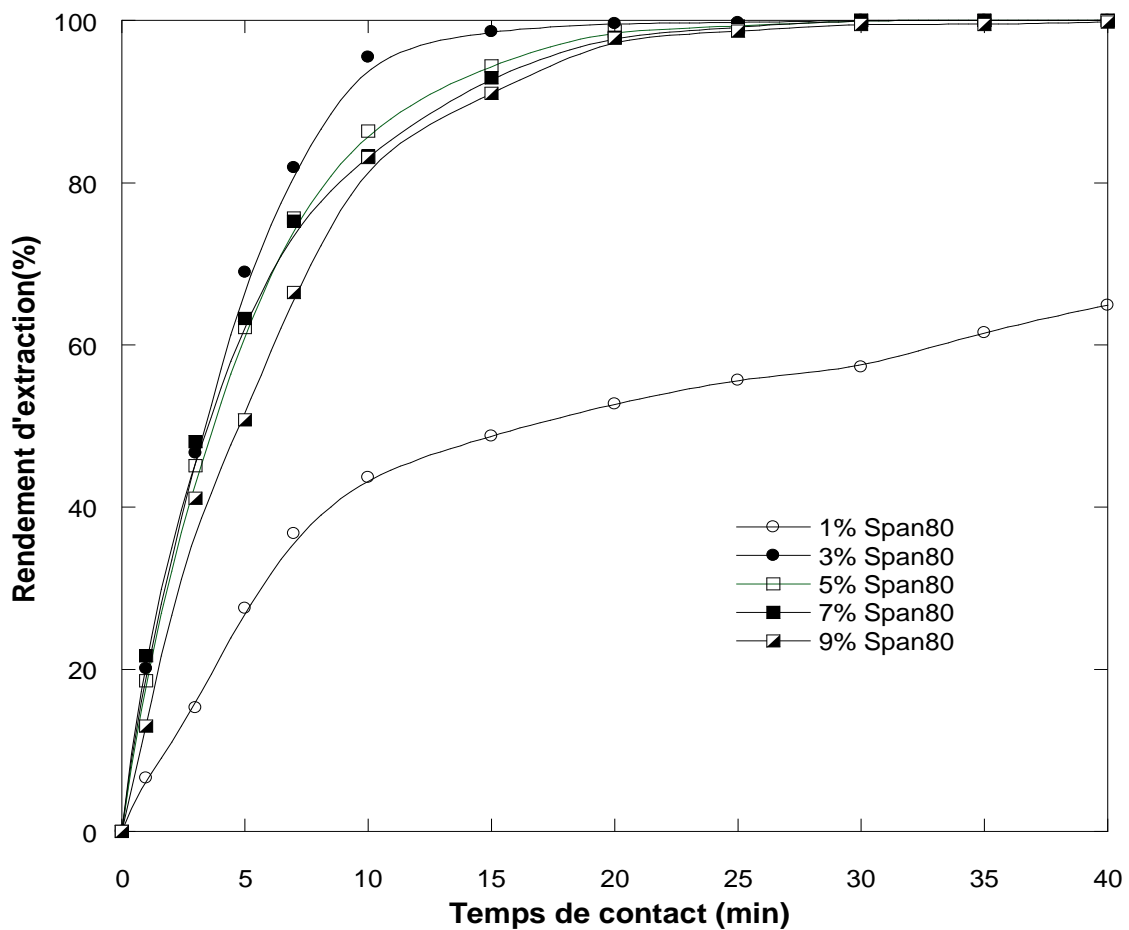
La quantité de tensioactif dans la membrane liquide a une importance déterminante pour n'importe quel système d'extraction par MLE.

Bien qu'elle assure la stabilité de l'émulsion E/H pendant l'extraction, elle change également la viscosité de l'émulsion et donc la résistance au transfert de matière. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III-3, de cette figure on conclut que lorsque la concentration du tensioactif est de 1% (en masse), l'émulsion n'est pas stable conduisant à une faible extraction de Ce(III). Une concentration de 3% (en masse) améliore la cinétique d'extraction, le flux de

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

transfert du Ce(III) augmente entraînant une extraction totale du Ce(III) avec un rendement de 100%.

En augmentant la concentration de 3 à 9% (en masse), aucune variation notable du rendement de l'extraction du cérium n'est observée. Pour des raisons économiques et dans le but d'obtenir un meilleur rendement d'extraction et une bonne cinétique, il a été décidé de choisir une concentration de 3% du tensioactif (Span80) pour la suite de l'étude.



Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Figure III-3: Effet de tensioactif Span80 sur l'extraction du cérium (100mg/L).
 (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion : 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)) : 250 mL; concentration de D2EHPA : 0,4% (en masse); temps d'émulsification : 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1; vitesse d'agitation : 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe : 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃) : 0,2N; pH de la phase externe : 5,1 (naturel); diluant : kérosène; température : 22,6 °C).

III.3.2.1.2 Effet de l'extractant D2EHPA sur l'extraction du cérium

Afin d'étudier l'effet de la concentration de l'extractant D2EHPA sur l'efficacité d'extraction de cérium, différentes concentrations de transporteur allant de 0 à 0,8% (en masse) sont testées. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III-

4.

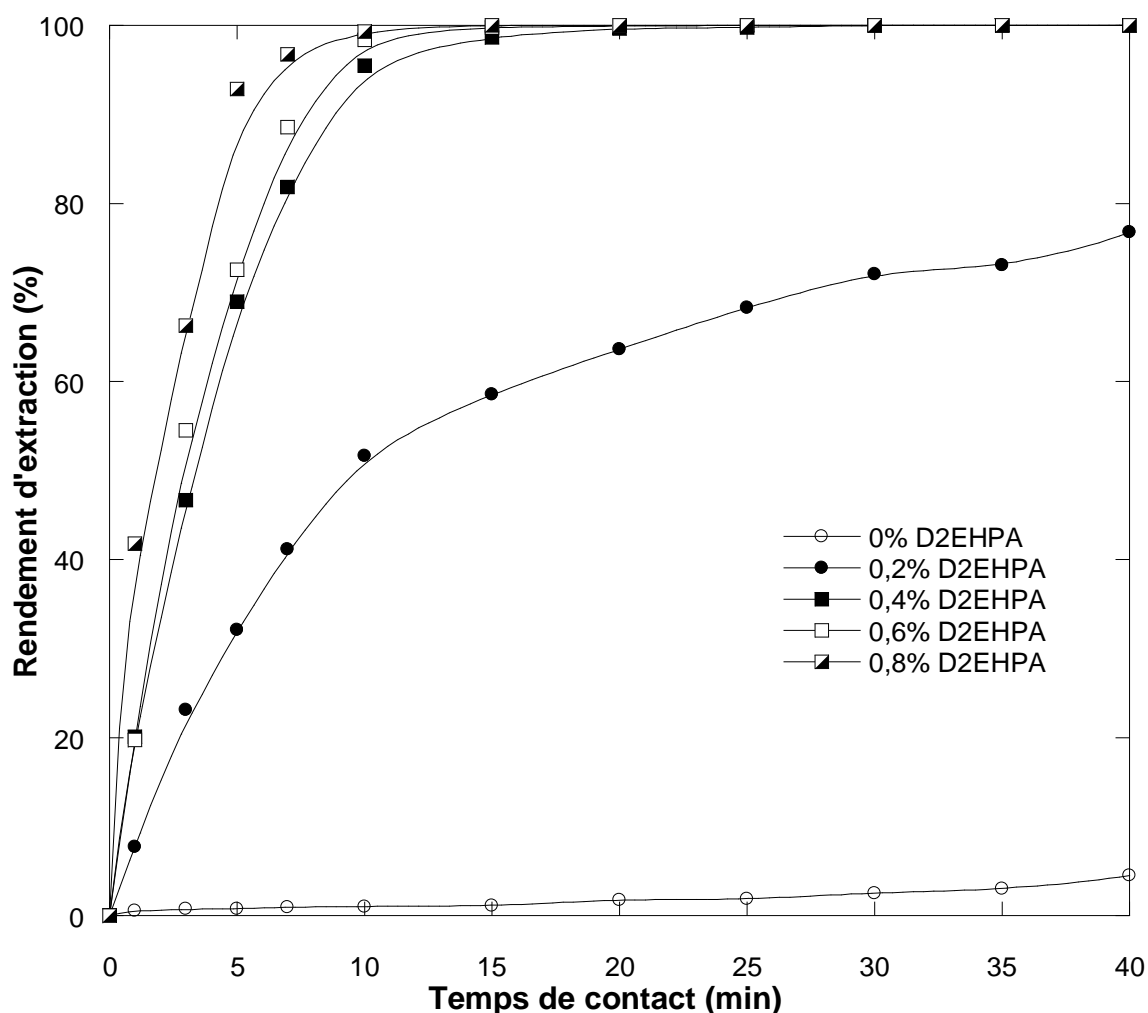


Figure III-4: Effet de l'extractant D2EHPA sur l'extraction du cérium (100mg/L).
 (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion : 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)) : 250 mL; concentration de Span80 : 3% (en masse); temps d'émulsification : 5 min;

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,1 (naturel); diluant: kérosène; température: 22,6°C).

D'après les résultats de la figure III-4, le rendement d'extraction se développe avec l'augmentation de la concentration D2EHPA dans la membrane de 0 à 0,4% (en masse) mais au-delà de cette concentration, on remarque que le rendement atteint un palier de 100% et donc la cinétique d'extraction devient très rapide. Une concentration élevée de transporteur à l'interface entre l'émulsion et la phase externe améliore le transfert du soluté vers la phase interne. De plus, l'augmentation de la concentration d'extractant entraîne une déstabilisation de l'émulsion et peut engendrer l'inversion de l'émulsion E/H en H/E [95]. L'augmentation de la quantité d'extractant participe aussi dans le gonflement de la membrane car le D2EHPA possède deux groupements différents dans sa structure, un hydrophobe et l'autre hydrophile. Le groupement hydrophile a une habilité à retenir l'eau en la transportant à l'intérieur des gouttelettes de la phase réceptrice (interne) engendrant ainsi un gonflement de la membrane et une dilution de la phase chargée en terre rare. Dans ce cas de figure, le phénomène de gonflement n'est pas significatif pour tout l'intervalle de concentration étudié.

Une concentration en D2EHPA de 0,4% (en masse) conduit à des émulsions très stables, est sélectionnée comme la meilleure concentration d'extractant.

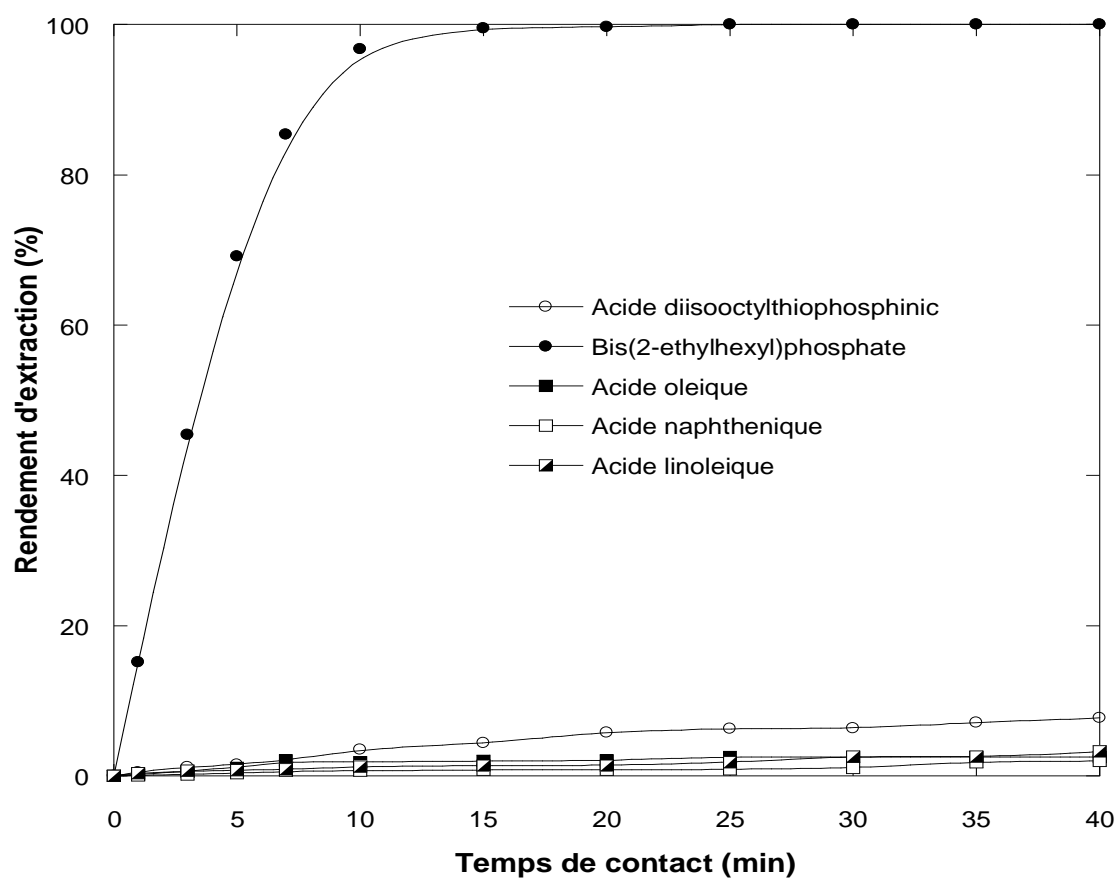
III.3.2.1.3 Effet du type d'extractant sur l'extraction du cérium

L'extractant dans la phase membrane joue un rôle essentiel dans le comportement global d'extraction par MLE.

Pour étudier l'effet du type de l'extractant en phase organique (membrane) sur l'efficacité d'extraction du Ce(III), différents transporteurs ont été testés, nous avons donc préparé différentes compositions de membrane avec différents extractants : D2EHPA, acide oléique, acide naphthénique, acide linoléique et CYANEX 272. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III-5.

Les résultats montrent que seul le D2EHPA est capable d'extraire les ions du cérium.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.



Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Figure III-5: Effet du type d'extractant sur l'extraction du cérium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de Span80: 3% (en masse); concentration d'extractant: 0,4% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,1(naturel); diluant: kérosène; température: 22,6°C).

III.3.2.1.4 Effet du pH de la phase externe sur l'extraction du cérium

On sait que l'acidité de la phase externe d'alimentation joue un rôle important dans l'extraction d'un soluté de la phase externe vers la phase interne. Pour cette raison, l'ajustement du pH a été effectué par l'ajout d'une solution d'acide nitrique à la phase externe, c'est pourquoi l'effet du pH initial sur l'extraction du Ce(III) a été étudié pour différents pH allant de 1 à 6 et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-6.

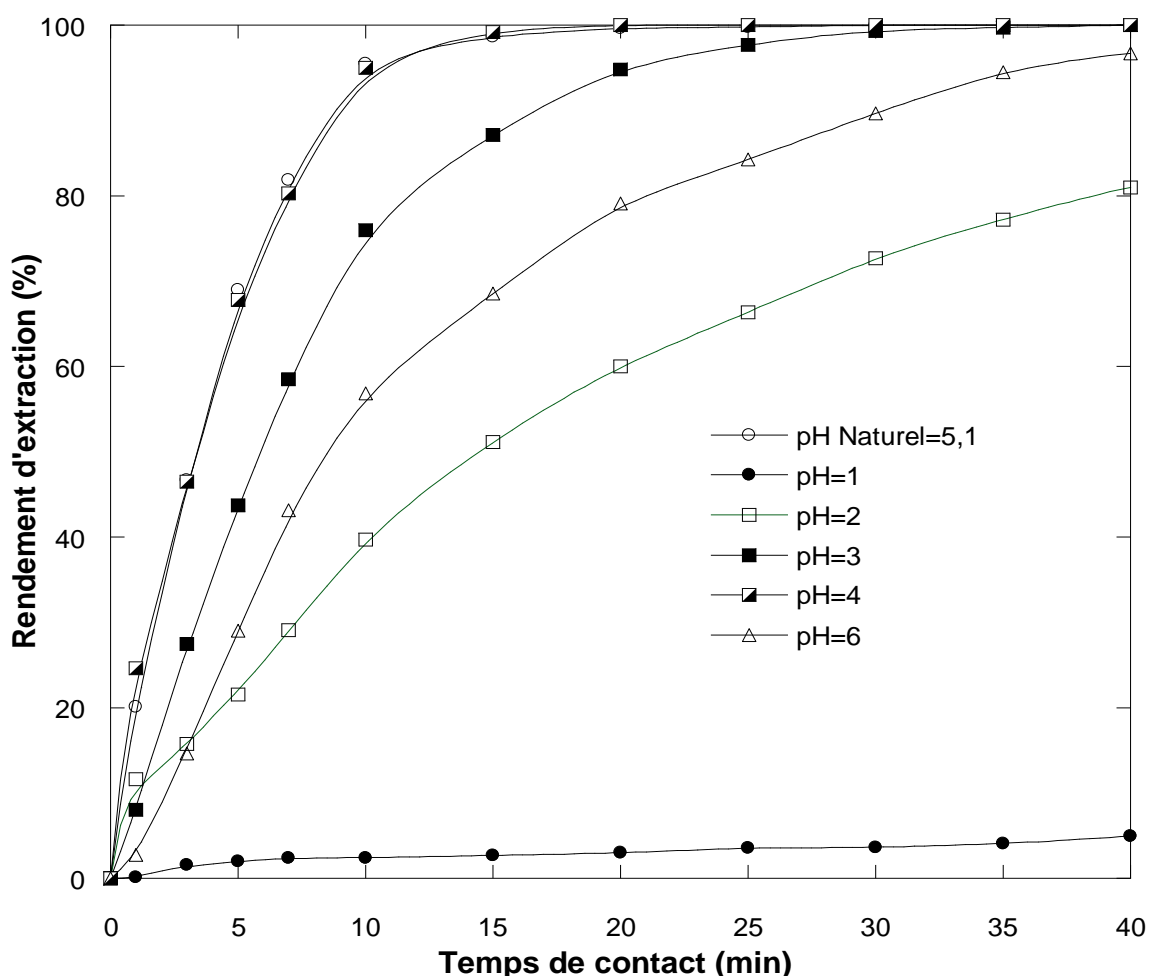


Figure III-6: Effet de pH de la phase externe sur l'extraction du cérium (100mg/L).
 (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 22,6 °C).

D'après cette figure, l'efficacité d'extraction est fortement dépendante de la valeur du pH de la phase externe. La cinétique et l'efficacité d'extraction augmentent avec l'augmentation du pH en phase externe de 1 à 5,1 (pH naturel), et diminue par la suite.

Afin d'améliorer l'efficacité d'extraction, il faut garder une grande différence de concentrations en ions H⁺ entre la phase interne et externe [96,97]. Les cations de cérium sont échangés contre des ions H⁺. De plus, les faibles pH inhibent la réaction d'échange ionique [95], Il est constaté que l'efficacité d'extraction du Ce(III) augmente avec l'augmentation de la valeur de pH atteint un maximum pour un pH=5,1.

III.3.2.1.5 Effet du temps d'émulsification

Le temps d'émulsification tiens une part considérable dans l'extraction par MLE [79]. Pour cela, l'effet du temps d'émulsification est étudié dans une plage de 1 à 9 min. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III-7.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

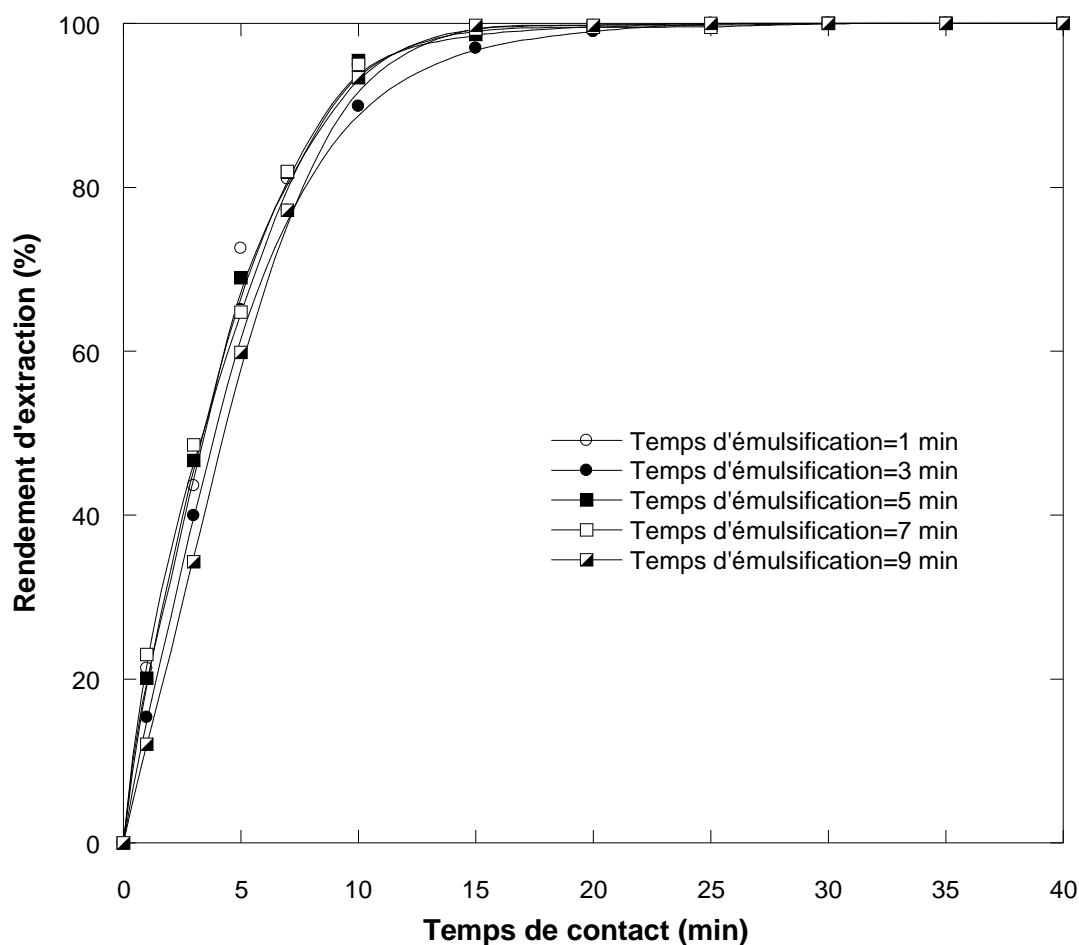


Figure III-7: Effet de temps d'émulsification sur l'extraction du cérium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,1 (naturel); diluant: kérosène; température: 22,6 °C).

De cette figure, on conclut qu'aussi bien la cinétique que l'efficacité d'extraction ne subissent aucun changement notable pour les 5 temps d'émulsification.

En outre, conformément aux résultats de l'évaluation de l'effet du temps d'émulsification sur la stabilité de la membrane (Figure III-8) et pour préserver l'homogénéisateur, un temps d'émulsification de 5 min est recommandé comme le plus approprié pour obtenir une émulsion E/H stable et extraire le cérium par MLE.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

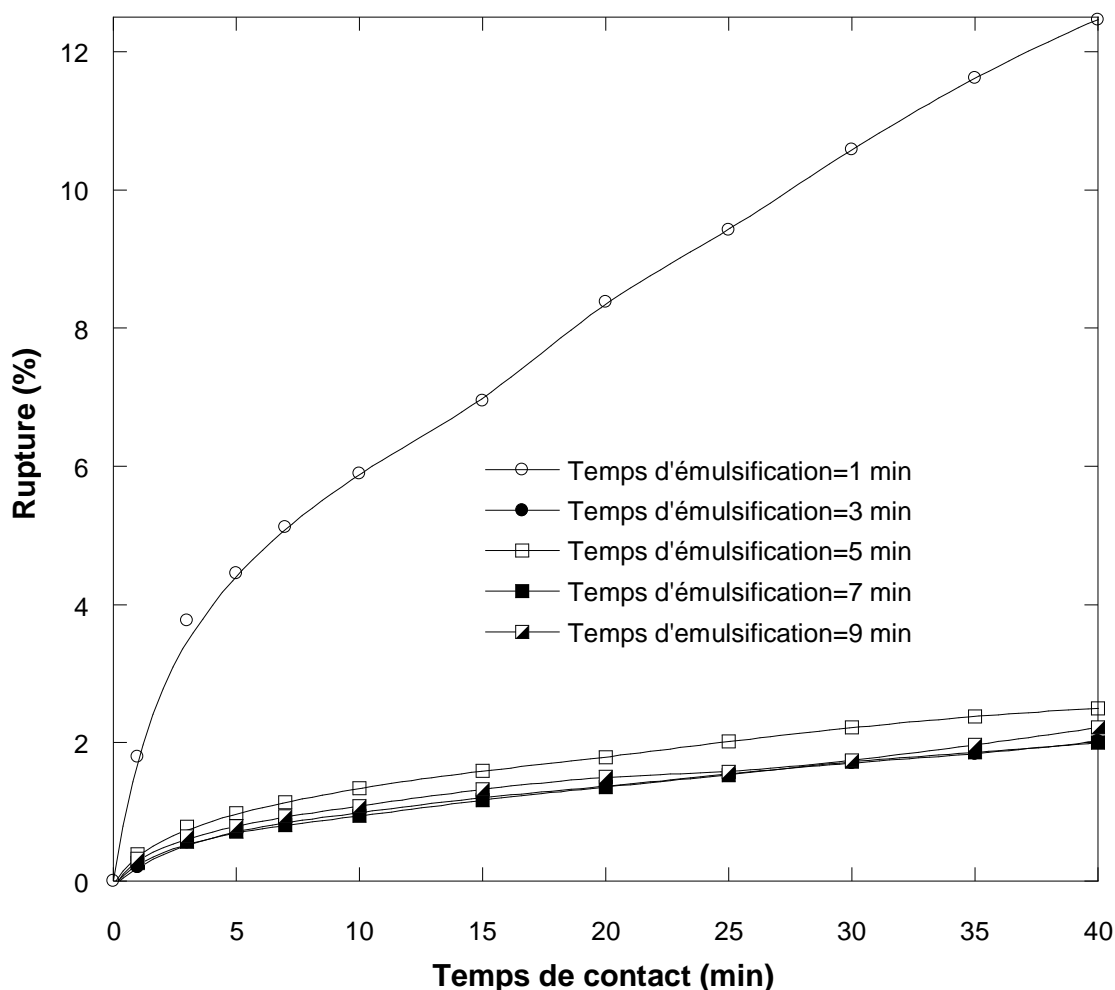


Figure III-8: Effet de temps d'émulsification sur la stabilité de la membrane pour extraire le cérium.

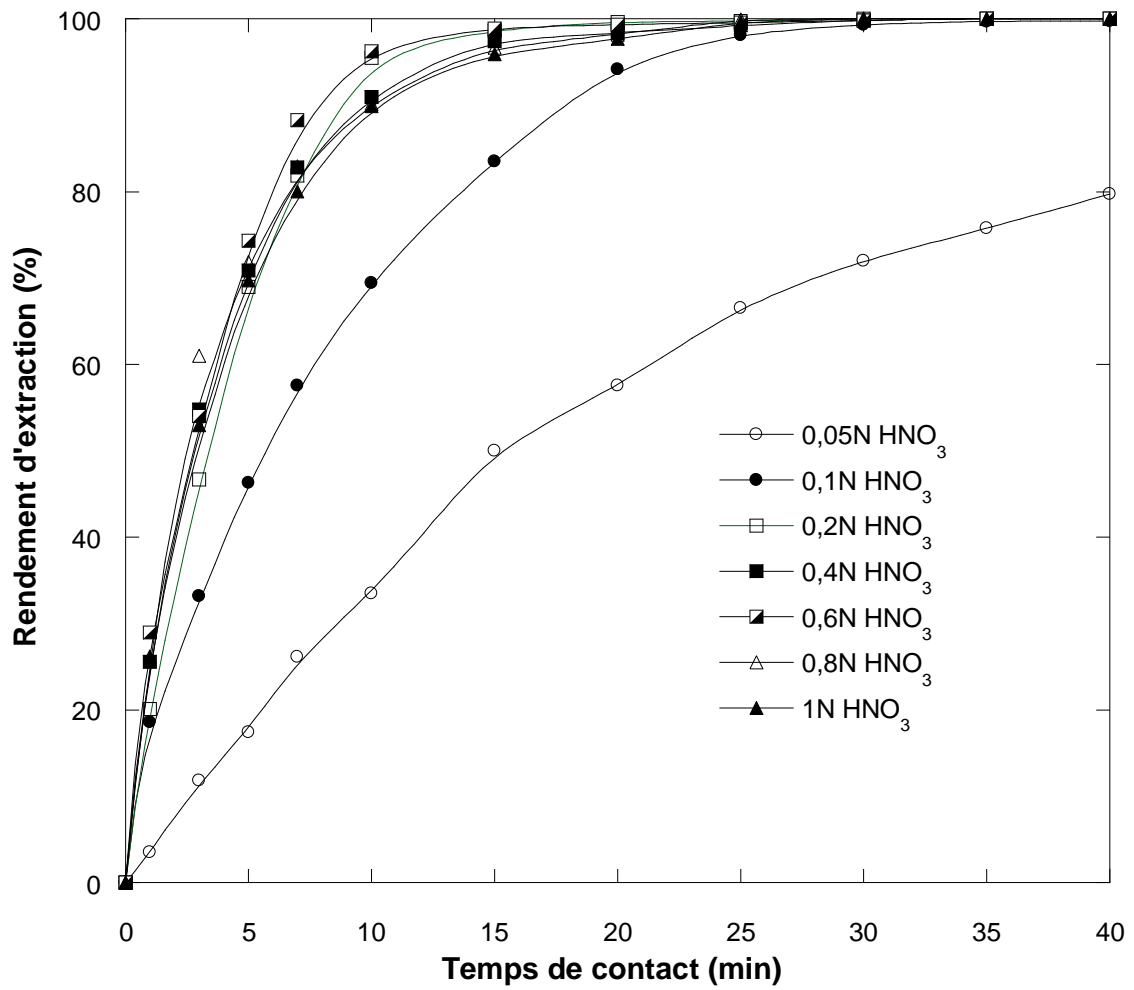
(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 22,6 °C).

III.3.2.1.6 Effet de la concentration de la phase interne HNO₃ sur l'extraction du cérium

L'effet de la concentration en HNO₃ dans la phase interne sur l'extraction du Ce(III) a été étudié avec différentes concentrations d'acide nitrique allant de 0,05 à 1N. Les résultats sont présentés dans la Figure III-9. Cette figure montre que la meilleure efficacité d'extraction du Ce(III) est obtenue en utilisant 0,2N de HNO₃. On peut voir aussi que l'efficacité d'extraction dépend fortement de la

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

concentration en acide dans la solution de la phase interne.



Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Figure III-9: Effet de la concentration de la phase interne HNO_3 sur l'extraction du cérium (100mg/L). (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; solution de la phase interne: (HNO_3); pH de la phase externe: 5,1(naturel); diluant: kérosène; température: 22,6 °C).

Il est observé que le pourcentage d'extraction augmente de 80% à 100% lorsque la concentration en HNO_3 varie de 0,05 à 0,2N. À une concentration inférieure à 0,2N, l'agent d'extraction (HNO_3) n'est pas suffisant pour extraire les ions du cérium, ce qui conduit à une faible efficacité d'extraction. Cependant, lorsque la concentration de HNO_3 dans la solution de stripping varie de 0,2 à 1N, le niveau d'extraction du Ce(III) est le même. Ainsi, la concentration en acide nitrique de 0,2N en phase interne est sélectionnée pour l'étude.

III.3.2.1.7 Effet du type de phase interne

L'effet de la composition de la phase interne pour une réaction de piégeage efficace à l'interface membrane-phase interne a été étudié. L'influence de la présence de 0,2N de différentes solutions de piégeage, à savoir l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique dans la phase interne sur les rendements d'extraction a été examinée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-10.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Cette figure indique une cinétique d'extraction plus accélérée en présence d'acide nitrique, puis en présence d'acide perchlorique ou d'acide chlorhydrique, dans le même ordre, et enfin en présence d'acide sulfurique. L'acide nitrique est sélectionné comme phase interne dans les expériences suivantes.

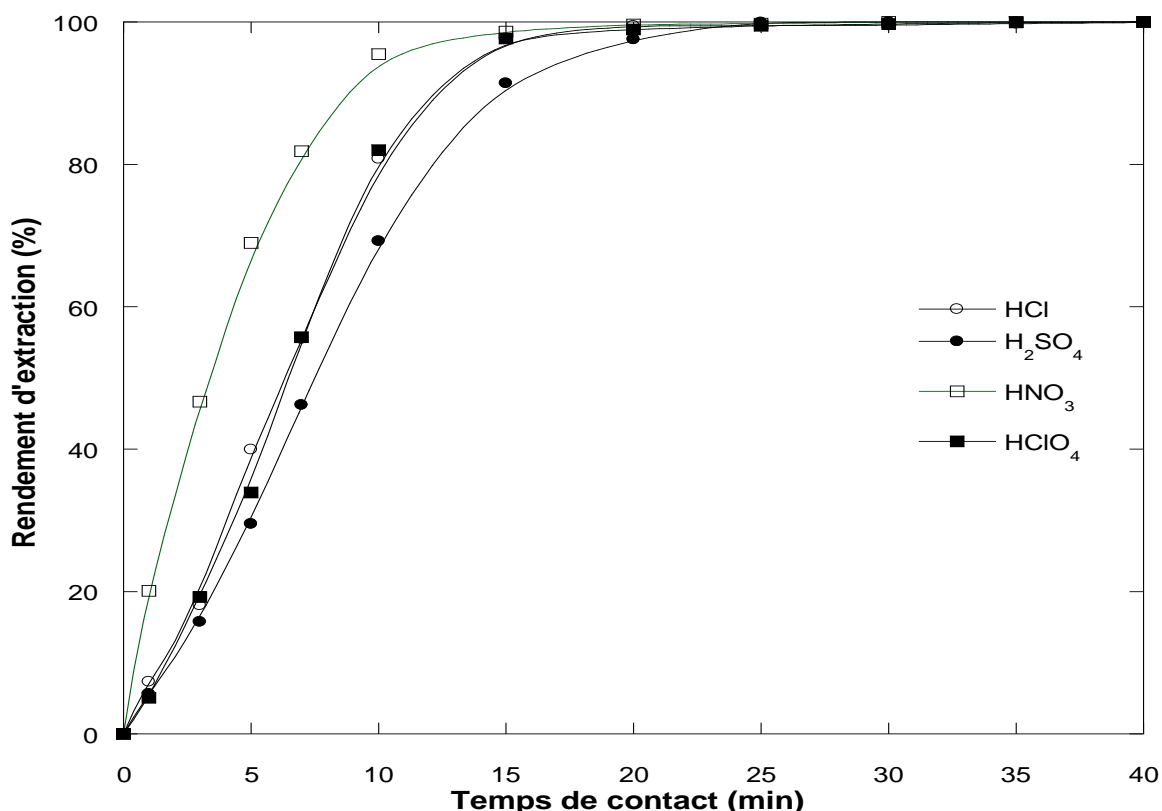


Figure III-10: Effet du type de la phase interne sur l'extraction de cérium (100mg/L). (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne: 0,2N; pH de la phase externe: 5,1(naturel); diluant: kérosène; température: 22,6 °C).

III.3.2.1.8 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle majeur dans la cinétique d'extraction car la turbulence dans la phase externe est responsable du transfert du Ce(III) à travers la MLE. L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié pour une gamme de vitesses d'agitation allant de 100 à 400 tr/min, et les résultats obtenus sont présentés sur

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

la

Figure

III-11.

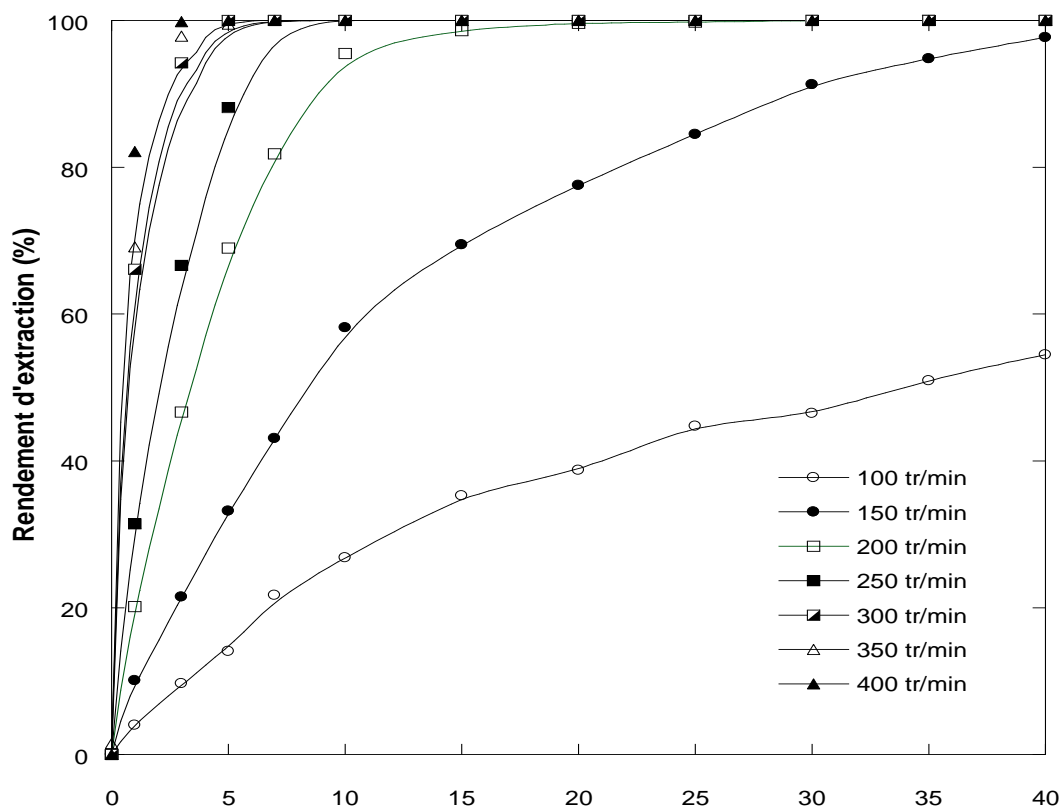


Figure III-11: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du cérium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de Span80: 3% (en masse); concentration d'extractant: 0,4% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase externe: 1/1; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,1(naturel); diluant: kérosène; température: 22,6°C).

D'après cette figure, il est observé qu'une augmentation de la vitesse d'agitation de 100 à 400 tr/min engendre une amélioration de la cinétique d'extraction. Pour des vitesses d'agitation supérieure à 200 tr/min, la cinétique d'extraction du Ce(III) devient de plus en plus rapide pour un temps de contact de quelques minutes.

Pour la plus petite vitesse d'agitation (100 tr/min), l'efficacité d'extraction est faible à cause de la formation de globules de grande taille générant une petite surface d'échange de matière. L'augmentation de la vitesse d'agitation favorise le cisaillement des globules d'émulsion qui conduit à la formation de très petits globules. Ces derniers entraînent un accroissement de l'aire interfaciale et favorise un bon transfert de matière. Cependant, un accroissement de la vitesse

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

d'agitation au-delà de 200 tr/min est susceptible d'affecter la stabilité de l'émulsion (Figure III-12). En outre, Quelques chercheurs [91,97] ont indiqué que le gonflement osmotique de la membrane augmente avec l'accroissement de la vitesse d'agitation. Cependant, ce comportement n'a pas été observé dans notre étude. Ainsi, une vitesse d'agitation de 200 tr/min est recommandée comme la plus appropriée pour extraire le cérium par MLE.

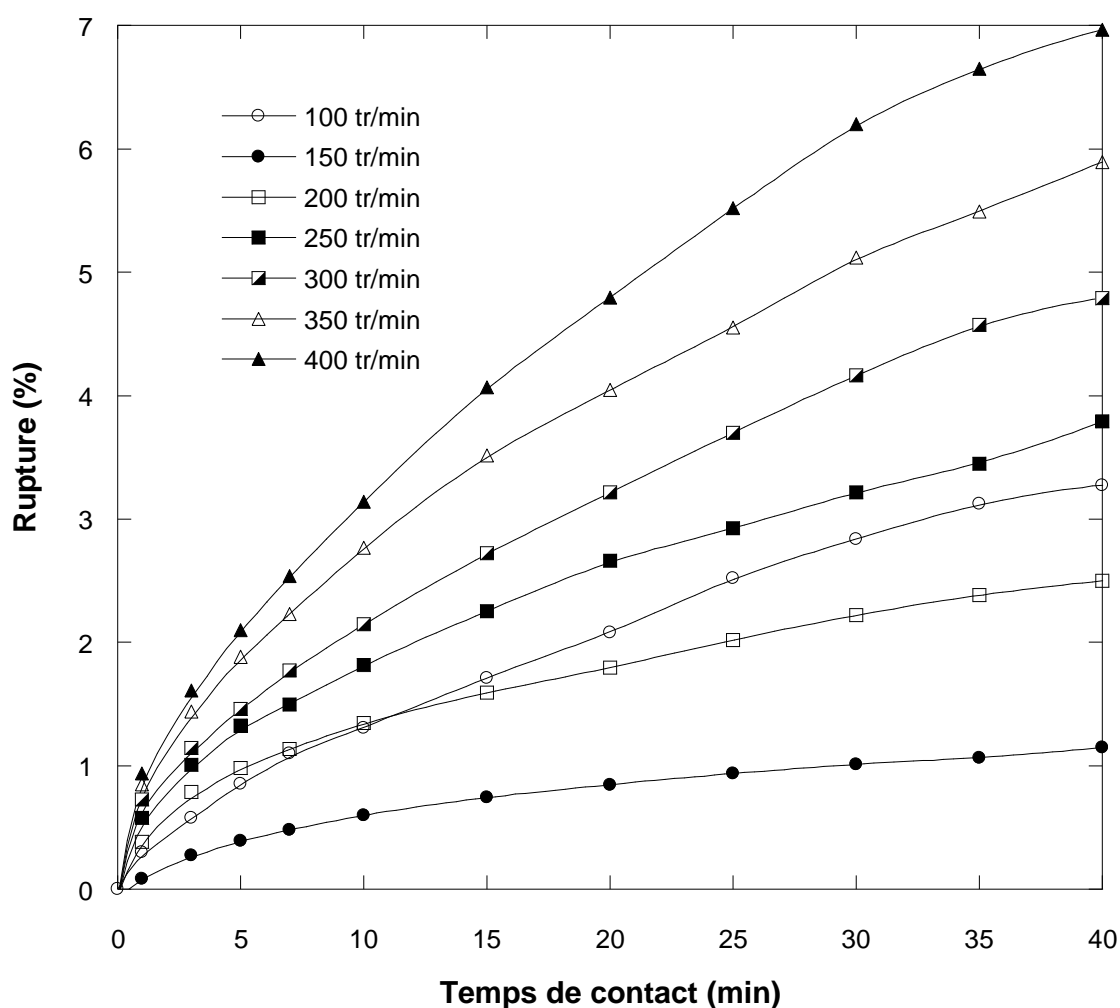


Figure III-12: Effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 250 mL; concentration de Span80: 3% (en masse); concentration d'extractant: 0,4% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène); température: 22,6 °C).

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

III.3.2.1.9 Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane

Le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique a un effet marquant sur l'extraction par MLE. La variation du volume de la phase interne entraîne non seulement des changements des propriétés de l'émulsion, mais affecte aussi l'efficacité d'extraction [79,98].

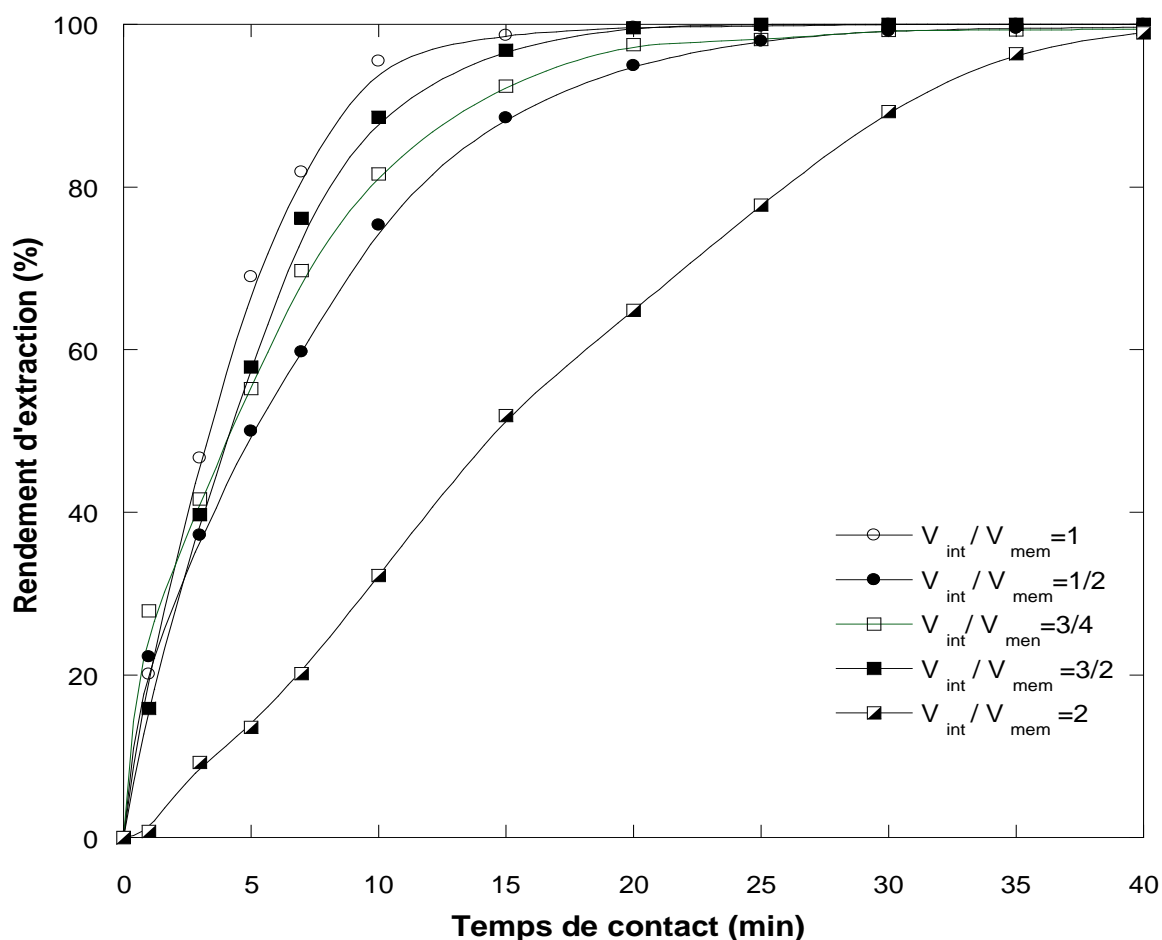


Figure III-13: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane sur l'extraction du cérium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO_3): 0,2N; pH de la phase externe: 5,1(naturel); diluant: kérosène; température: 22,6°C).

Afin d'obtenir une émulsion stable et bien dispersée dans la phase aqueuse externe, il est primordial de choisir convenablement ce paramètre. L'influence du rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase huileuse dans

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

l'intervalle de 1/2 à 2/1 sur l'extraction du Ce(III) a été étudiée tout en maintenant le volume de la membrane constant. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-13.

De cette figure, on remarque que l'efficacité d'extraction augmente suite à une augmentation du rapport volumique de 1/2 à 1. L'accroissement de ce rapport au-delà de 1 entraîne un ralentissement de la cinétique et une diminution du rendement d'extraction. Une augmentation de la fraction volumique de la phase interne entraîne une augmentation de la viscosité de l'émulsion et conduit à la formation des globules de grande taille. Ceci conduit à une baisse dans la distribution de l'émulsion dans la phase externe [98,99] et une diminution de la surface d'échange entre l'émulsion et la phase aqueuse à traiter. L'efficacité maximale d'extraction est obtenue pour un rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 1, cette valeur est choisie comme le meilleur rapport volumique.

III.3.2.1.10 Effet du rapport de traitement

Le rapport de traitement est par définition le rapport entre le volume de l'émulsion et celui de la phase externe. Ce rapport joue un rôle très important dans le contrôle du transfert de matière à travers la membrane [100,101]. Des expérimentations ont été effectuées pour étudier l'influence du rapport volumique de traitement sur l'extraction du Ce(III) dans l'intervalle variant de

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

5/250 à 60/250. Les résultats obtenus sont rapportés sur la Figure III-14.

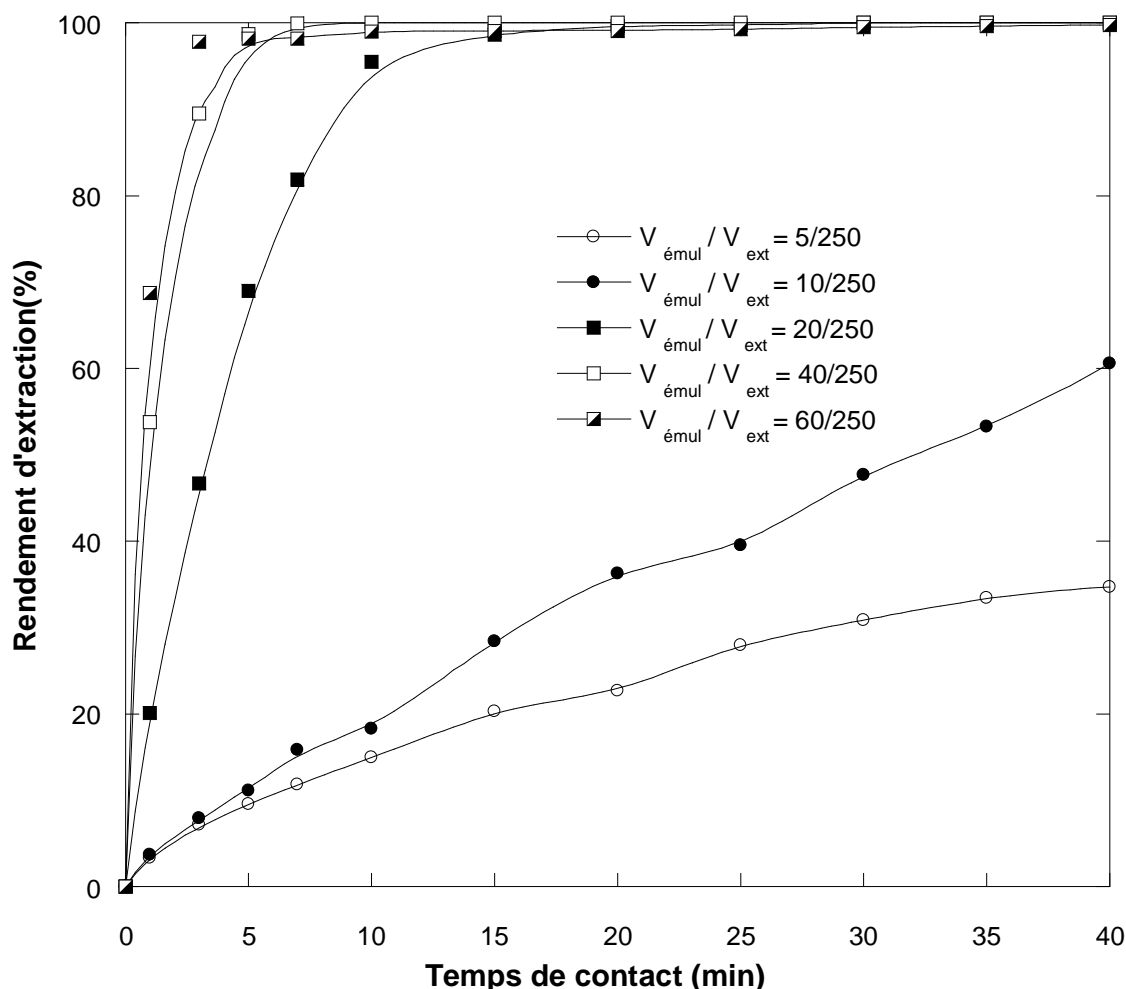


Figure III-14: Effet du rapport de traitement sur l'extraction du cérium (100mg/L).
 (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,1(naturel); diluant: kérosène; température: 22,6 °C).

Cette figure montre que l'augmentation du rapport de traitement augmente le rendement de l'extraction. Les résultats expliquent bien que plus le volume d'émulsion augmente, plus la quantité d'extractant est grande ce qui facilite le transport du Ce(III). De même qu'un grand volume d'émulsion est en faveur de la formation d'un grand nombre de globules, offrant une grande surface d'échange d'où un transfert meilleur.

Généralement, le rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe n'a pas d'effet significatif sur la stabilité de l'émulsion car la rupture de la membrane augmente légèrement avec l'augmentation de ce rapport [80,101].

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Les faibles rapports de traitement donnent des petits volumes d'émulsion pour extraire le soluté, ce qui est souhaitable d'un point de vue économique et pour assurer un maximum d'enrichissement [79]. Par conséquent, afin d'assurer une bonne dispersion d'émulsion dans la phase d'alimentation, un rapport de volume d'émulsion à la solution externe d'alimentation de 20/250 est choisi comme meilleur rapport de traitement.

III.3.2.1.11 Effet de la concentration de la phase externe

Comme les résultats présentés ci-dessus portaient sur des solutions de phase externe contenant 100 mg/L de Ce(III), il était nécessaire d'examiner l'influence de la concentration de la phase d'alimentation, la concentration du cérium a été variée de 25 à 400 mg/L.

L'effet de la concentration de la phase aqueuse d'alimentation sur l'efficacité d'extraction de cérium est illustré sur la Figure III-15.

Les résultats obtenus montrent que le rendement ainsi que la cinétique d'extraction du cérium augmentent avec la diminution de la concentration initiale du cérium en phase externe de 100 mg/L à 25 mg/L. Ceci montre aussi que le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée est efficace pour les solutions diluées. Pour des concentrations supérieures à 100 mg/L, le rendement d'extraction diminue. Lorsque la concentration initiale du Ce(III) augmente, les gouttelettes périphériques sont rapidement saturées, obligeant le soluté de pénétrer profondément à l'intérieur du globule d'émulsion, ce qui correspond à une augmentation de la longueur du trajet de diffusion. Ceci montre que la résistance au transfert de matière dans le globule d'émulsion est importante [102].

En plus, le temps nécessaire pour l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de la phase externe [79]. La concentration de la terre rare Ce(III) donnant le meilleur rendement est obtenue pour une valeur de 100 mg/L donnant un rendement d'extraction de 100% pour un temps de contact de 25 minutes.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

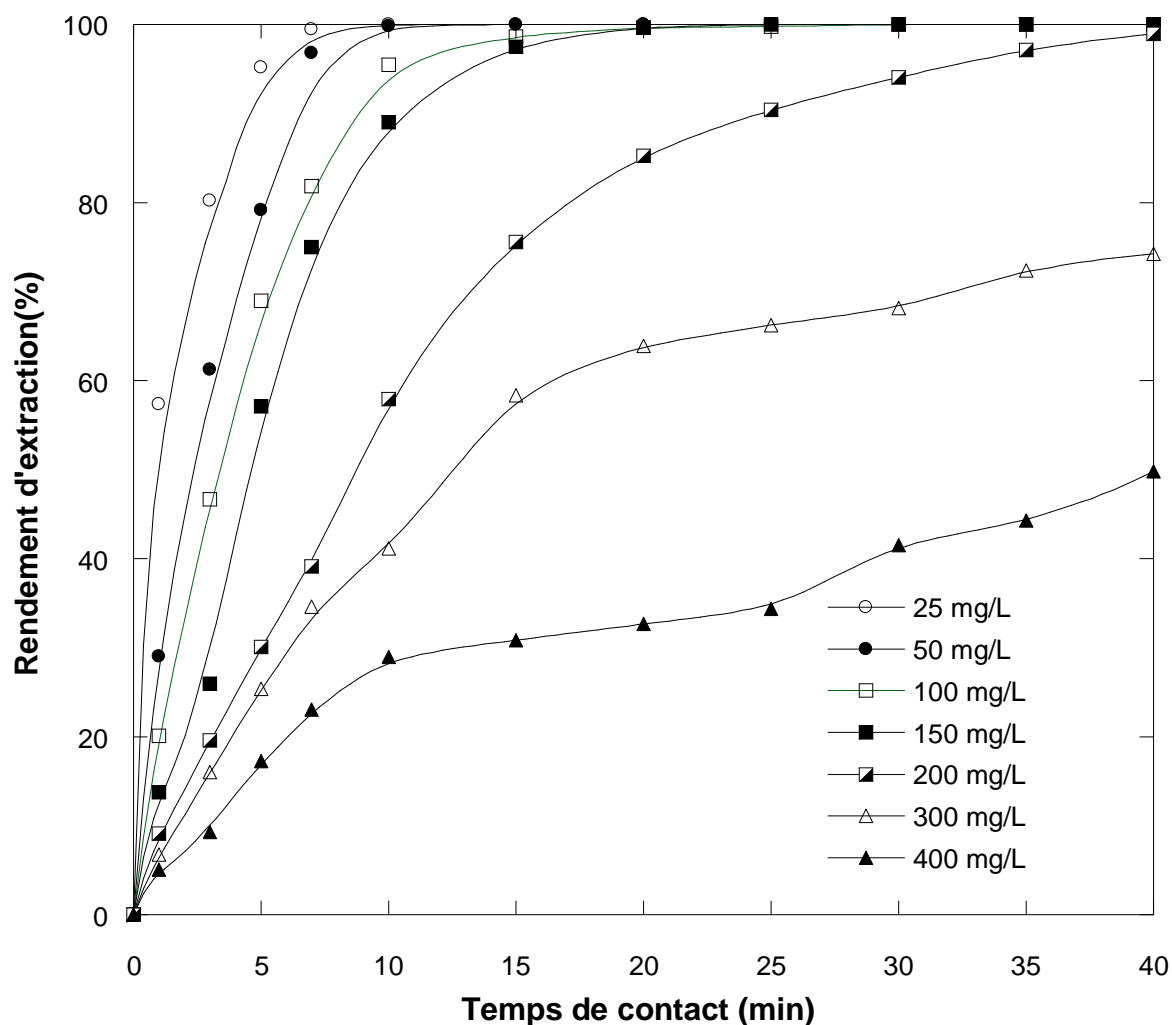


Figure III-15: Effet de la concentration initiale de cérium sur l'extraction par MLE.
 (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,1(naturel); diluant: kérosène; température: 22,6°C).

III.3.2.1.12 Effet de diluant

Le type de diluant peut avoir un effet sur l'efficacité du procédé d'extraction par MLE, c'est pourquoi l'effet de l'utilisation du n-hexane, du n-heptane, du kérosène, du trichloréthylène et du xylène dans la membrane organique sur

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

l'extraction du Ce(III) est examiné et présenté sur la Figure III-16.

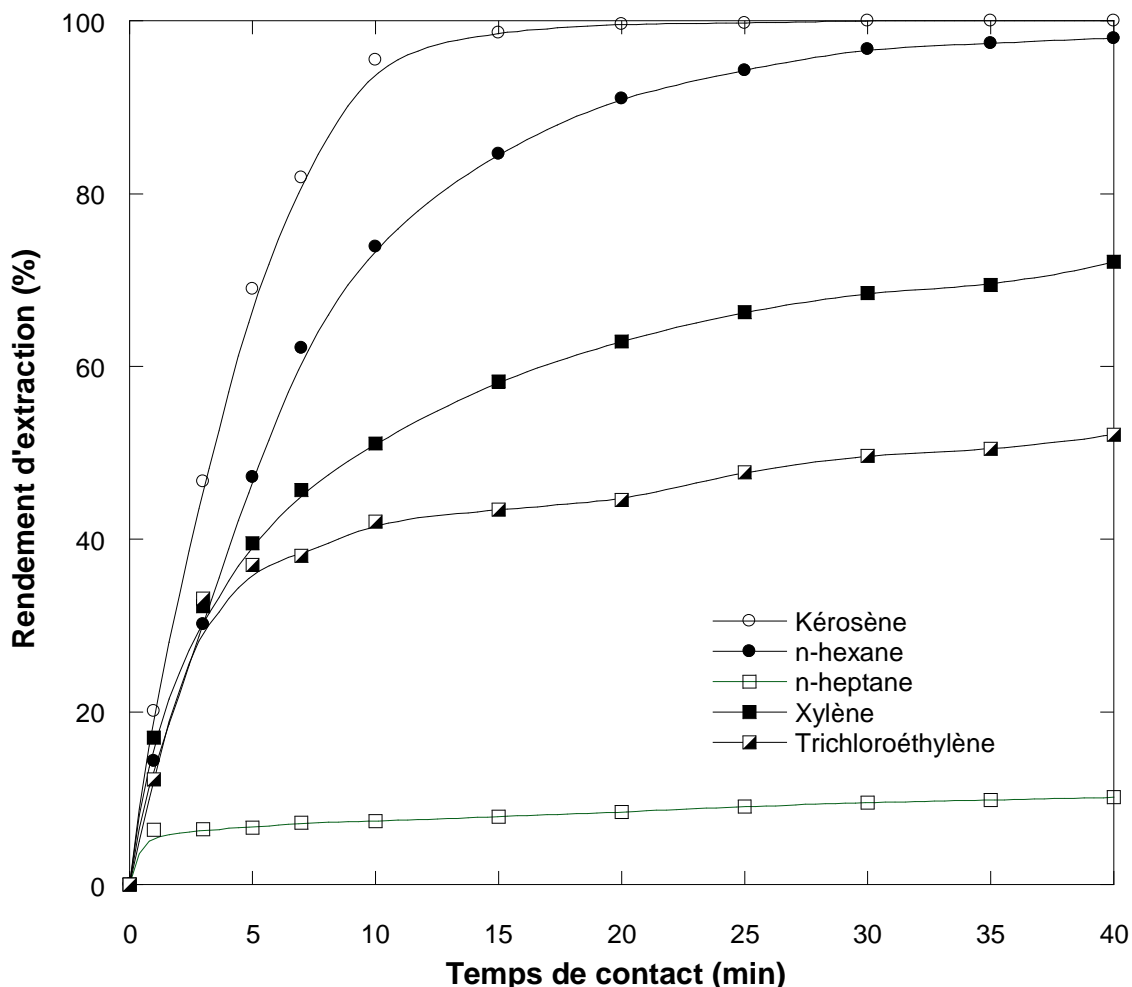


Figure III-16: Effet du type de diluant sur l'extraction du cérium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,1(naturel); température: 22,6°C).

Les résultats obtenus démontrent que le kérosène conduit au meilleur rendement d'extraction de l'ordre de 100%, suivi du n-hexane avec un rendement de 97,99%, puis du xylène (72,11%), trichloréthylène (52,09%) et enfin le n-heptane avec un rendement limité à 10,11%. Par conséquent, le kérosène est sélectionné comme le meilleur diluant dans cette étude. L'efficacité d'un système de MLE est conditionnée non seulement par la capacité du soluté à séparer entre les phases mais également par la stabilité de la membrane ainsi que par le mécanisme de transfert du soluté.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

III.3.2.1.13 Effet de la matrice naturelle

Dans le but d'étudier l'effet de la matrice naturelle sur l'extraction du Ce(III), cette terre rare a été solubilisée dans l'eau de zamzam et l'eau de mer. Les principales caractéristiques de l'eau de Zamzam sont un pH de 7,5, des concentrations massiques en Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} et HCO_3^- égales respectivement à 92; 18; 129,5; 44,5; 164,5; 123,6 et 172 mg/L.

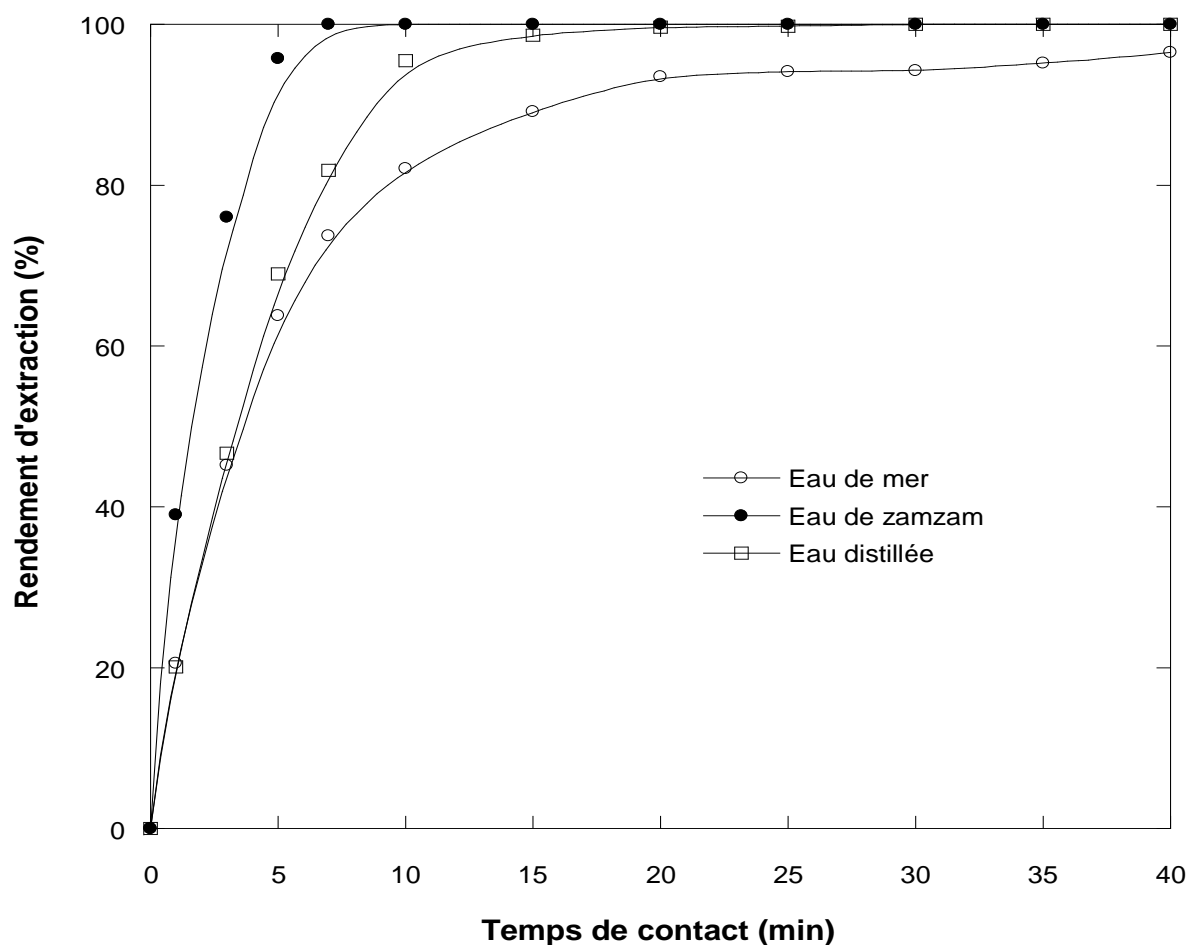


Figure III-17: Effet de la matrice naturelle sur l'extraction de cérium (100mg/L) par MLE.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO_3): 0,2N; pH de la phase externe: 5,1(naturel); diluant: kérosène; température: 22,6 °C).

A partir des résultats illustrés sur la Figure III-17 il est montré que le rendement d'extraction du cérium obtenu par dissolution de ce dernier dans l'eau de

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Zamzam est supérieur à celui obtenu dans l'eau distillée et l'eau de mer. La cinétique d'extraction prend dans l'ordre décroissant la tendance suivante : eau Zamzam, eau distillée et enfin eau de mer.

III.3.2.1.14 Effet des sels

Les sels peuvent influencer le processus d'extraction par MLE en modifiant la force ionique dans la phase externe, ce qui affecte la stabilité de l'émulsion [103,104].

L'effet de la concentration de sel (force ionique) dans la phase externe sur l'efficacité d'extraction du Ce(III) par MLE a été étudié pour des solutions d'alimentation contenant différentes concentrations en chlorure de sodium et sulfate de sodium (de 0 à 40 g/L).

Dans le cas de chlorure de sodium, l'effet de la concentration du sel sur l'efficacité d'extraction est illustré sur la Figure III-18.

Cette figure montre que la cinétique et l'efficacité d'extraction du Ce(III) ne sont pas affectées par la présence du sel et cela jusqu'à une concentration en NaCl égale à 5 g/L.

Pour des concentrations supérieures à 10g/L en NaCl, la cinétique est ralentie et le rendement d'extraction diminue.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

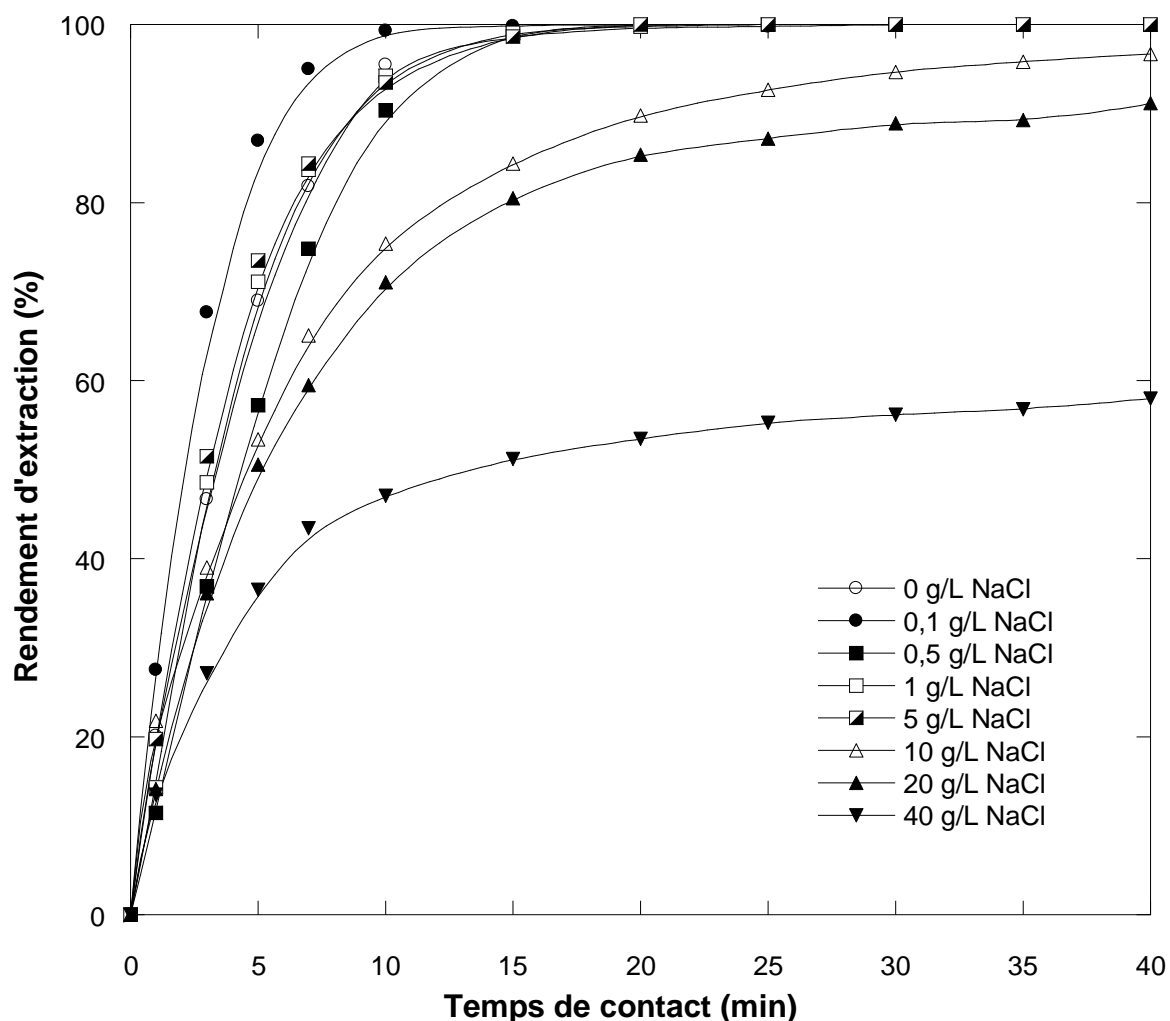


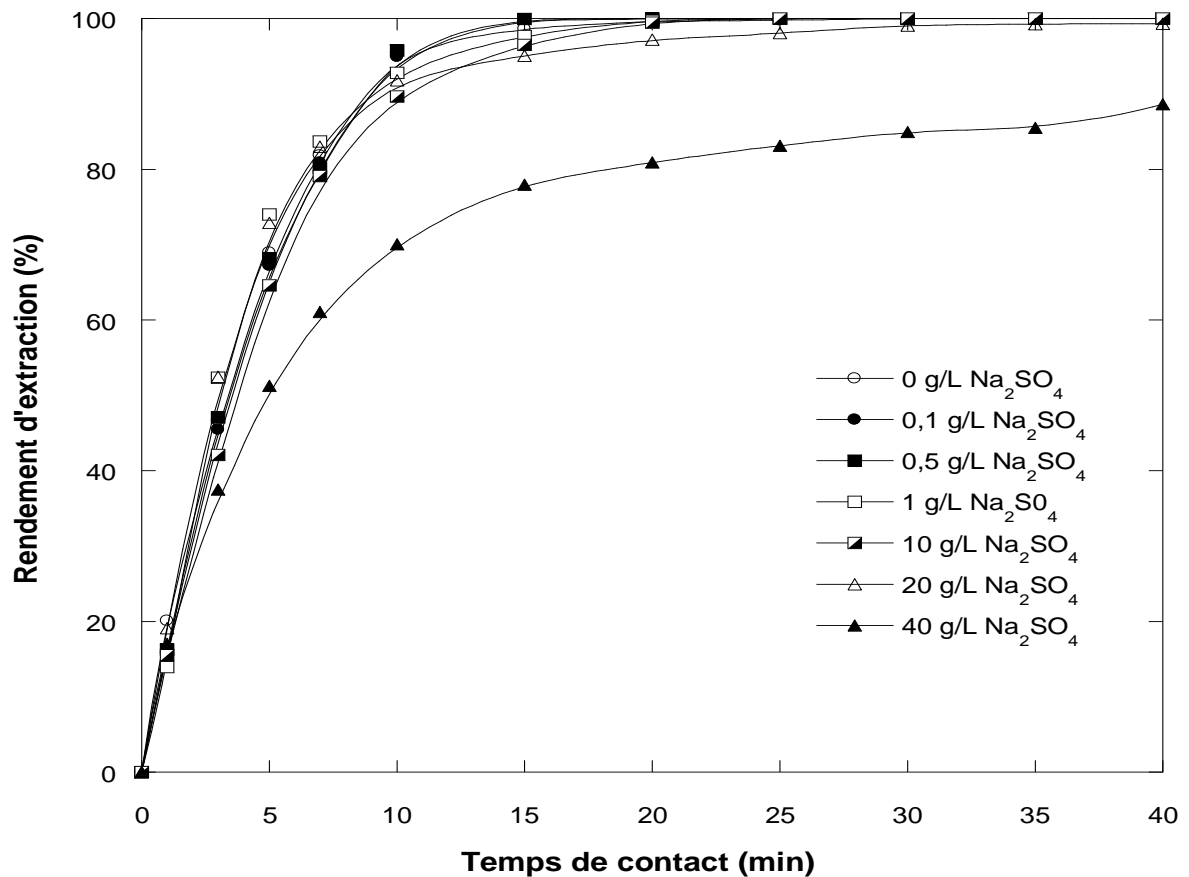
Figure III-18: Effet de l'ajout du sel Na_2SO_4 sur l'extraction de cérium (100mg/L) par MLE.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO_3): 0,2N; pH de la phase externe: 5,1(naturel); diluant: kérosène; température: 22,6 °C).

Dans le cas du sulfate de sodium, l'effet de la concentration du sel sur l'efficacité d'extraction est illustré sur la Figure III-19. Il est constaté que la cinétique et l'efficacité d'extraction de Ce(III) sont légèrement affectées par l'augmentation de la concentration du sel Na_2SO_4 dans la phase externe jusqu'à 20 g/L mais l'efficacité de l'extraction diminue pour une concentration de 40 g/L. Pour des concentrations élevées en sel, les globules de l'émulsion ont de

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

grande taille et n'arrivent pas à se disperser dans tout le volume de la solution aqueuse externe, d'où la diminution de l'aire interfaciale et, par conséquent, la diminution du rendement d'extraction. De plus, le sel forme des écrans qui bloquent les interactions électrostatiques entre les cations de la terre rare et les anions de l'extractant, engendrant une réduction de l'extraction [80].



Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.**Figure III-19: Effet de l'ajout du sel Na_2SO_4 sur l'extraction de cérium (100mg/L) par MLE.**

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO_3): 0,2N; pH de la phase externe: 5,1(naturel); diluant: kérosène; température: 22,6°C).

III.3.2.1.15 Effet de la température

L'élévation de la température entraîne une réduction de la viscosité et par conséquent la destruction du film interfacial et la diminution de l'efficacité des surfactants [86].

L'effet de la température sur l'efficacité d'extraction du Ce(III) a été examiné pour des températures allant de 19 à 65°C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-20. Cette figure démontre que le rendement d'extraction est invariable et atteint le 100% pour toutes les valeurs de température, cependant, la cinétique d'extraction devient de plus en plus rapide en augmentant la température. En terme de stabilité, une émulsion E/H très stable est obtenue à une température ambiante égale à 22,6°C comme indiqué sur la Figure III-21.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

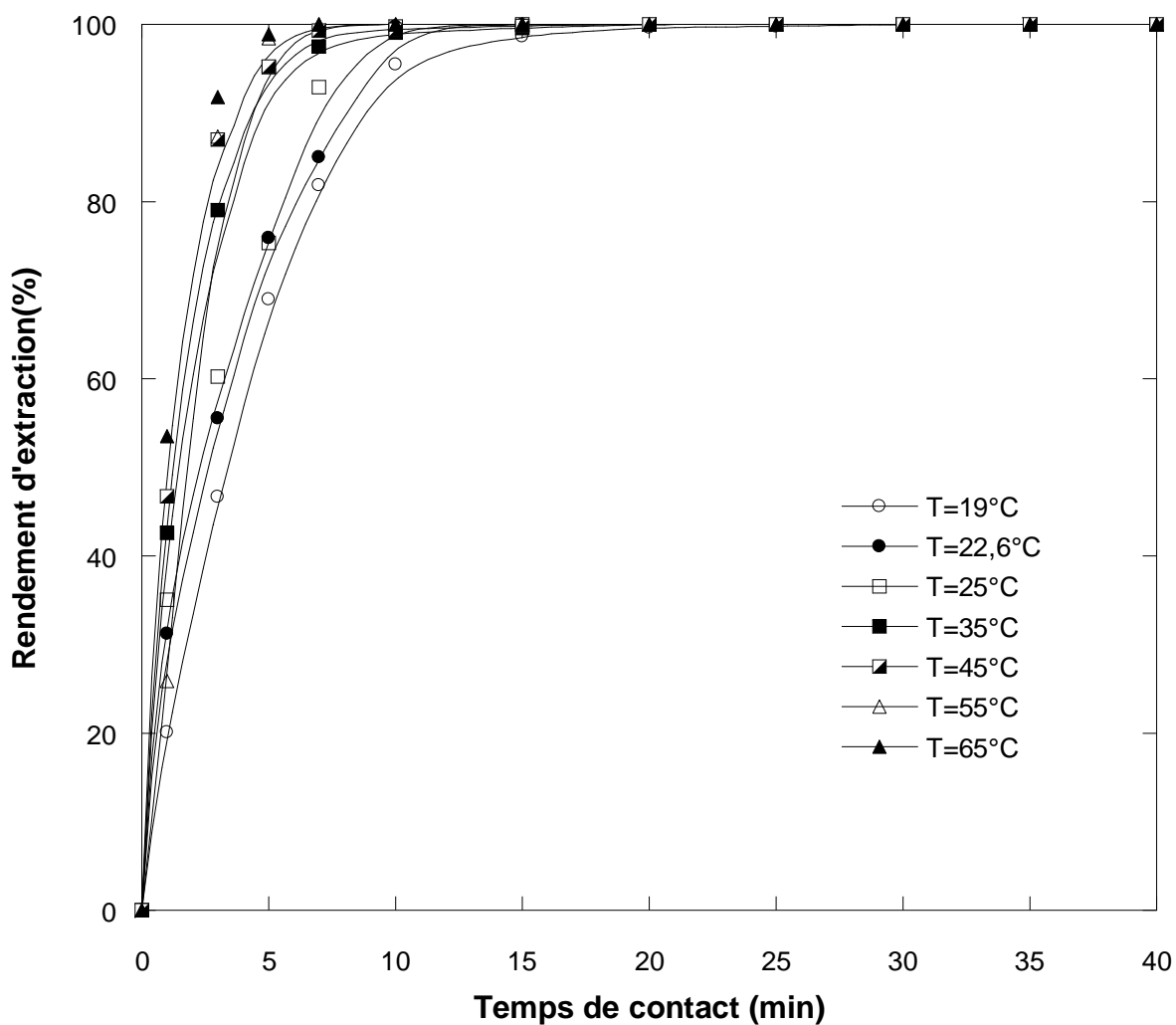


Figure III-20: Effet de la température sur l'extraction du cérium (100mg/L) par MLE.
(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; pH de la phase externe: 5,1(naturel)).

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

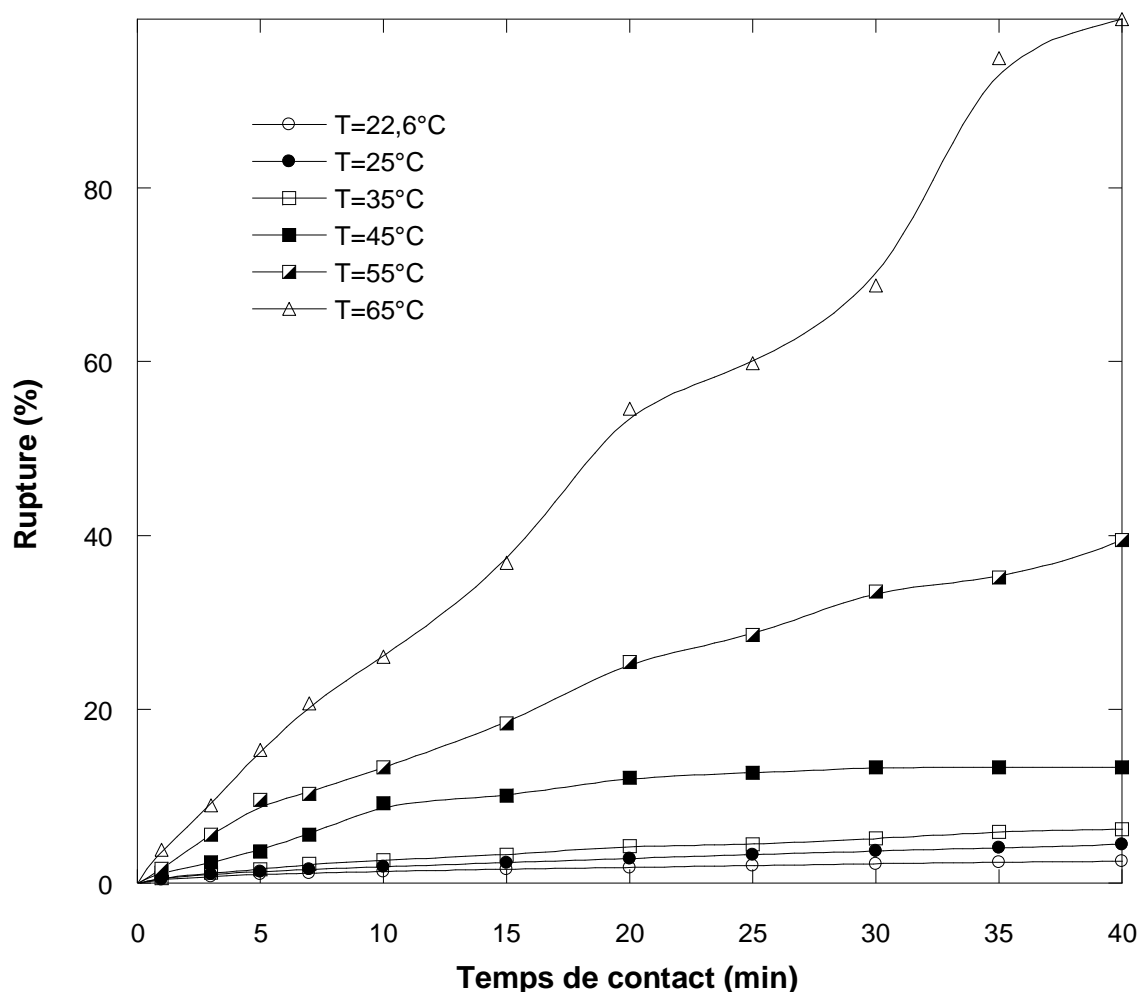


Figure III-21: Effet de la température sur la stabilité de l'émulsion pour l'extraction du cérium par MLE.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Ce(III)): 250 mL; concentration de D2EHPA: 0,4% (en masse); concentration de Span80: 3% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 200 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/250; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène).

III.3.2.2 EXTRACTION DU DYSPROSIUM

III.3.2.2.1 Effet de la concentration du tensioactif

Dans le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée, la concentration du tensioactif affecte non seulement la stabilité de la membrane liquide mais également le transfert de matière du soluté. Ainsi, il est très important d'étudier l'effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de dysprosium. Ceci est réalisé expérimentalement en variant la concentration du

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

tensioactif (Span80) de 0,25% à 3% en masse. Les résultats sont affichés sur la Figure III-22.

Lorsque la concentration du tensioactif est de 0,25% (en masse), l'émulsion n'est pas stable conduisant à une faible extraction de Dy(III). Ceci est dû à la quantité insuffisante d'agent tensioactif pour entourer toute l'interface de la membrane [105,106]. Une concentration de 0,5% (en masse) augmente le rendement d'extraction jusqu'à 88,75%. Une excellente extraction des ions de dysprosium dépassant 97% est obtenue pour une concentration de 0,75% en masse de Span80. Une légère diminution de rendement d'extraction de Dy(III) est par contre notée pour des concentrations de 0,75 à 3% en masse.

L'augmentation de la concentration en agent tensioactif réduit la tension superficielle de la membrane et entraîne la formation de petits globules qui offrent une surface de contact plus élevée [79,106-108]. La diminution observée à partir d'une concentration en span80 de 0,75% en masse est due à l'accroissement de l'épaisseur de la membrane et la résistance au transfert de Dy(III), ce qui influe négativement sur le rendement d'extraction.

Par conséquent, pour obtenir un bon transfert de matière, il a été décidé de maintenir la concentration massique du tensioactif dans la membrane liquide à

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

0,75% dans toutes les autres expérimentations.

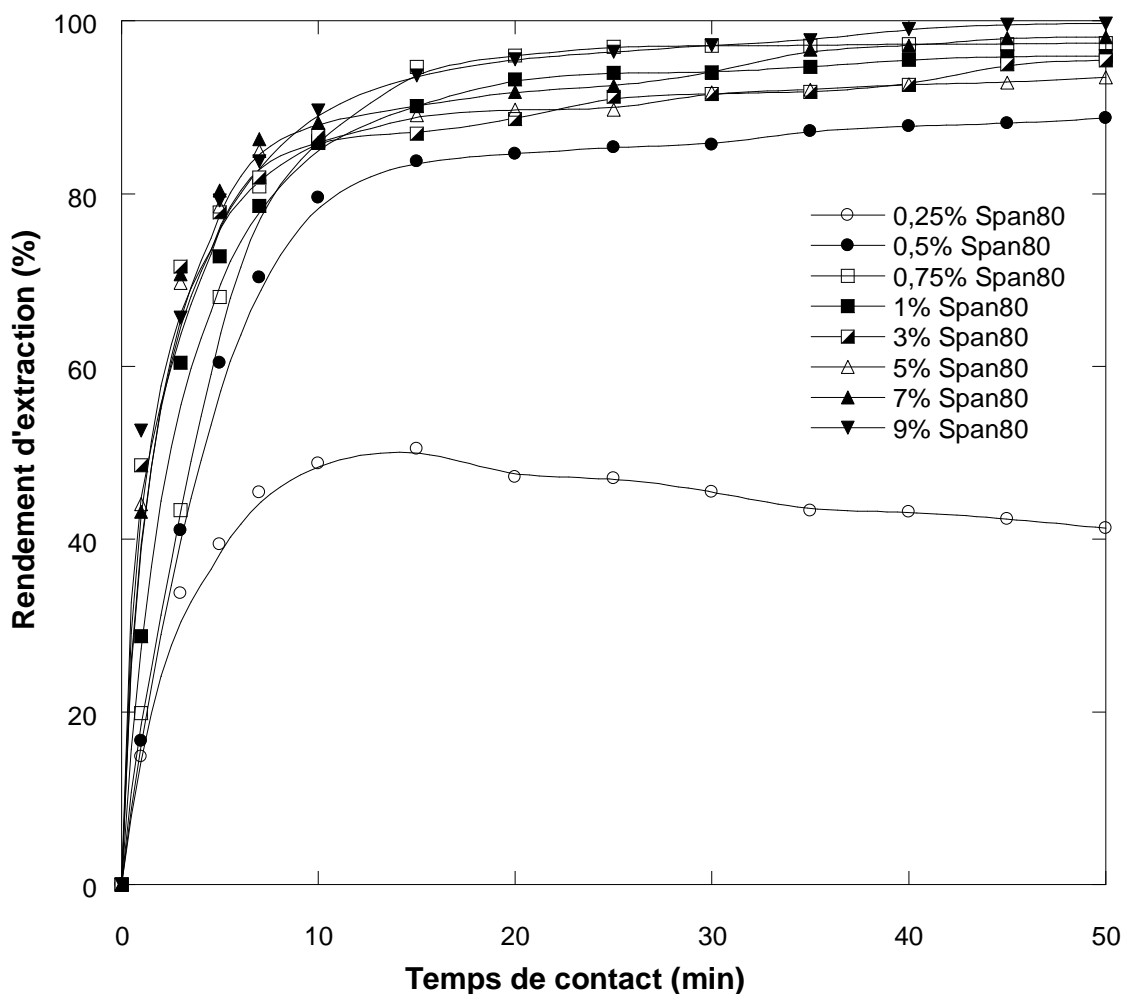


Figure III-22: Effet de la concentration du tensioactif Span80 sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de D2EHPA+CYANEX 272: 0,7% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8 (naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

III.3.2.2.2 Effet de la concentration d'extractant

Le choix du transporteur est un critère déterminant dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE). Le transporteur ou l'extractant doit former un complexe avec le métal soluble dans la phase membranaire organique et insoluble dans les phases aqueuses interne (épuration) et externe (alimentation) [109]. Il a été observé que la concentration d'extractant dans la phase membranaire joue un rôle important dans l'extraction par MLE [110].

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Afin d'étudier l'effet de la concentration de l'agent extractant sur l'efficacité d'extraction, différentes concentrations de transporteur allant de 0 à 1,3% (en masse) sont testées. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-23.

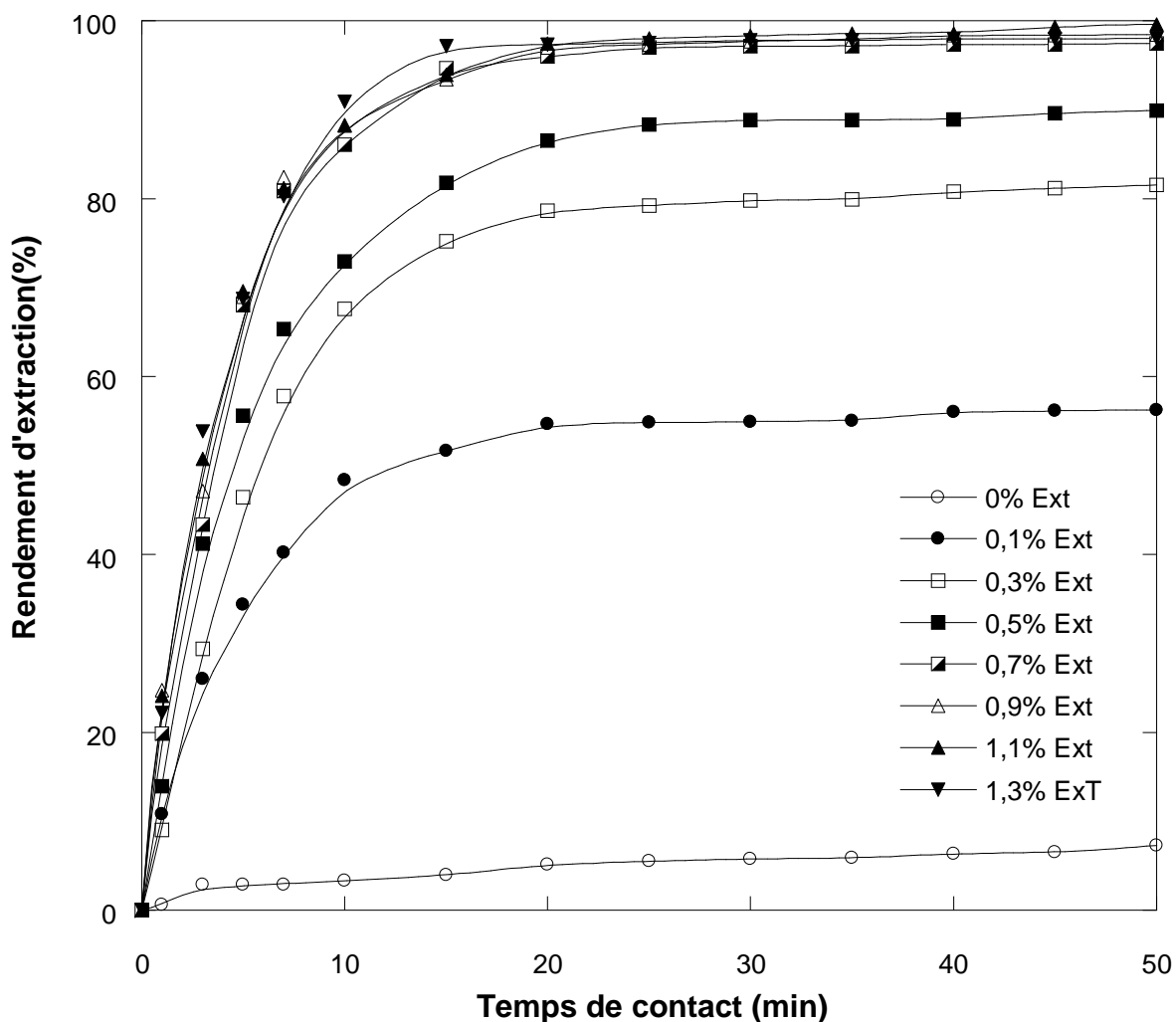


Figure III-23: Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8 (naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

Il a été observé que le rendement d'extraction de Dy(III) augmente avec l'augmentation de la quantité d'extractant dans la phase membrane.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Il atteint une valeur maximale de 97,45% à une concentration d'extractant égale à 0,7% en masse. Il est également constaté qu'en augmentant la concentration d'extractant à des valeurs comprises entre 0,7% à 1,3%, le rendement d'extraction devient pratiquement constant.

Une augmentation de la concentration en extractant, dans la phase membrane, augmente la capacité d'extraction, cependant, au-delà d'un seuil de 0,7%, la stabilité de l'émulsion diminue, et par conséquent, le rendement d'extraction diminue. Une concentration de 0,7% en masse est donc sélectionnée comme concentration optimale en extractant.

III.3.2.2.3 Effet synergique des extractants

Pour étudier l'effet synergique d'extraction de Dy(III) dans le système de mélange, nous avons analysé les comportements d'extraction de Dy(III) à l'aide de CYANEX 272, de D2EHPA et de leur mélange. La concentration totale du mélange de CYANEX 272 et de D2EHPA est fixée à 0,7% (en masse), mais leurs fractions massiques sont variées.

Afin de déterminer l'efficacité du système (D2EHPA+CYANEX 272), une série d'expériences a été conduite. Les résultats sont présentés sur la Figure III-24.

Les résultats indiquent que chaque extractant utilisé séparément résulte d'une efficacité d'extraction non notable pour le Dy(III), mais lorsque des extractants sont mélangés, l'efficacité d'extraction de Dy(III) est nettement améliorée, elle est optimale pour un mélange à 60% en CYANEX 272 et 40% en D2EHPA. Cette composition est donc adoptée comme meilleure composition d'extractant pour

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

extraire

le

Dy(III).

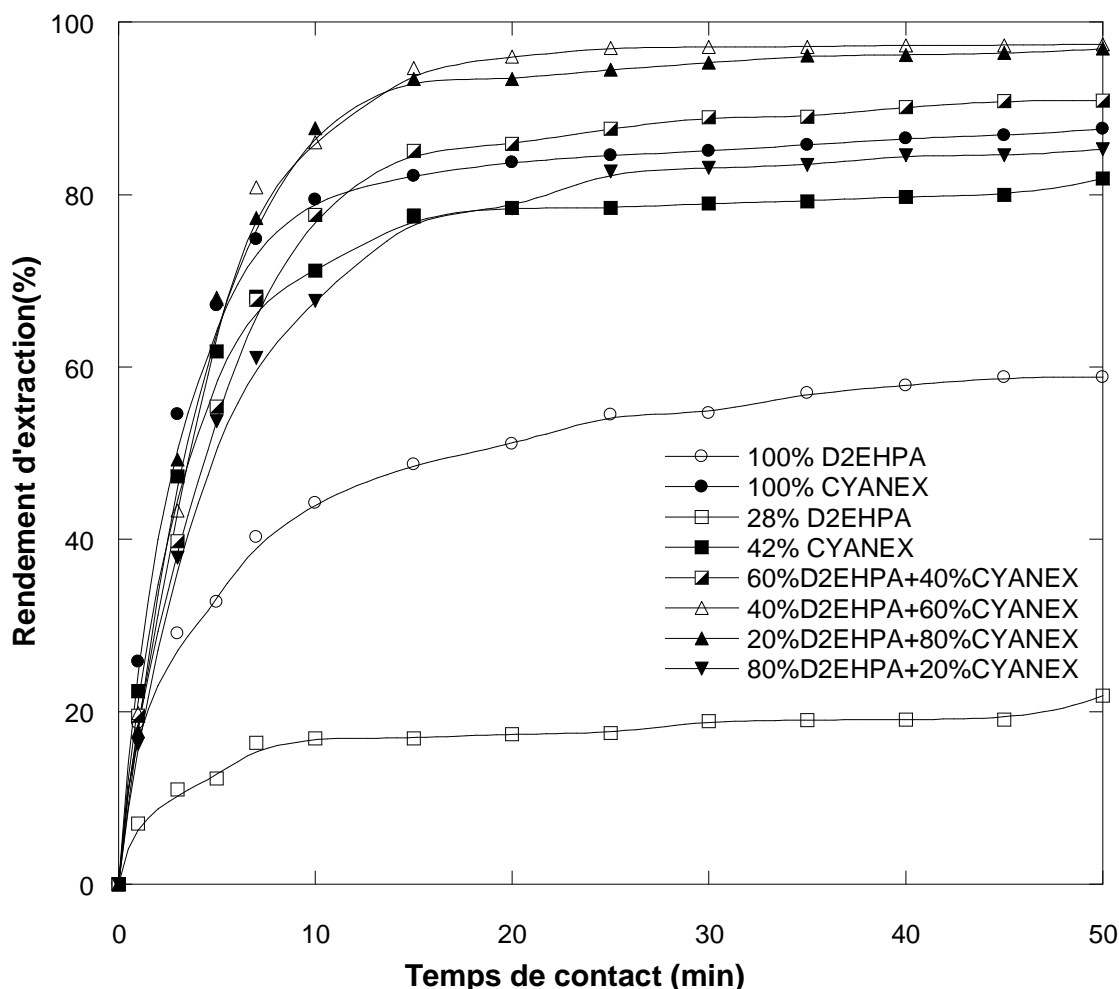


Figure III-24: Effet des extractants D2EHPA, CYANEX 272 et leurs mélanges sur l'extraction de Dy(III) (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de Span80: 0,75% (en masse); concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8 (naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

III.3.2.2.4 Effet du temps d'émulsification

Le temps d'émulsification est un facteur déterminant dans le contrôle de la formation des émulsions E/H et pour l'efficacité d'extraction de dysprosium. Pour déterminer le temps optimum d'émulsification, on opère dans les mêmes conditions que précédemment en variant le temps d'émulsification de 1 à 9 min.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

L'effet du temps d'émulsification sur le rendement d'extraction de Dy(III) est présenté sur la Figure III-25.

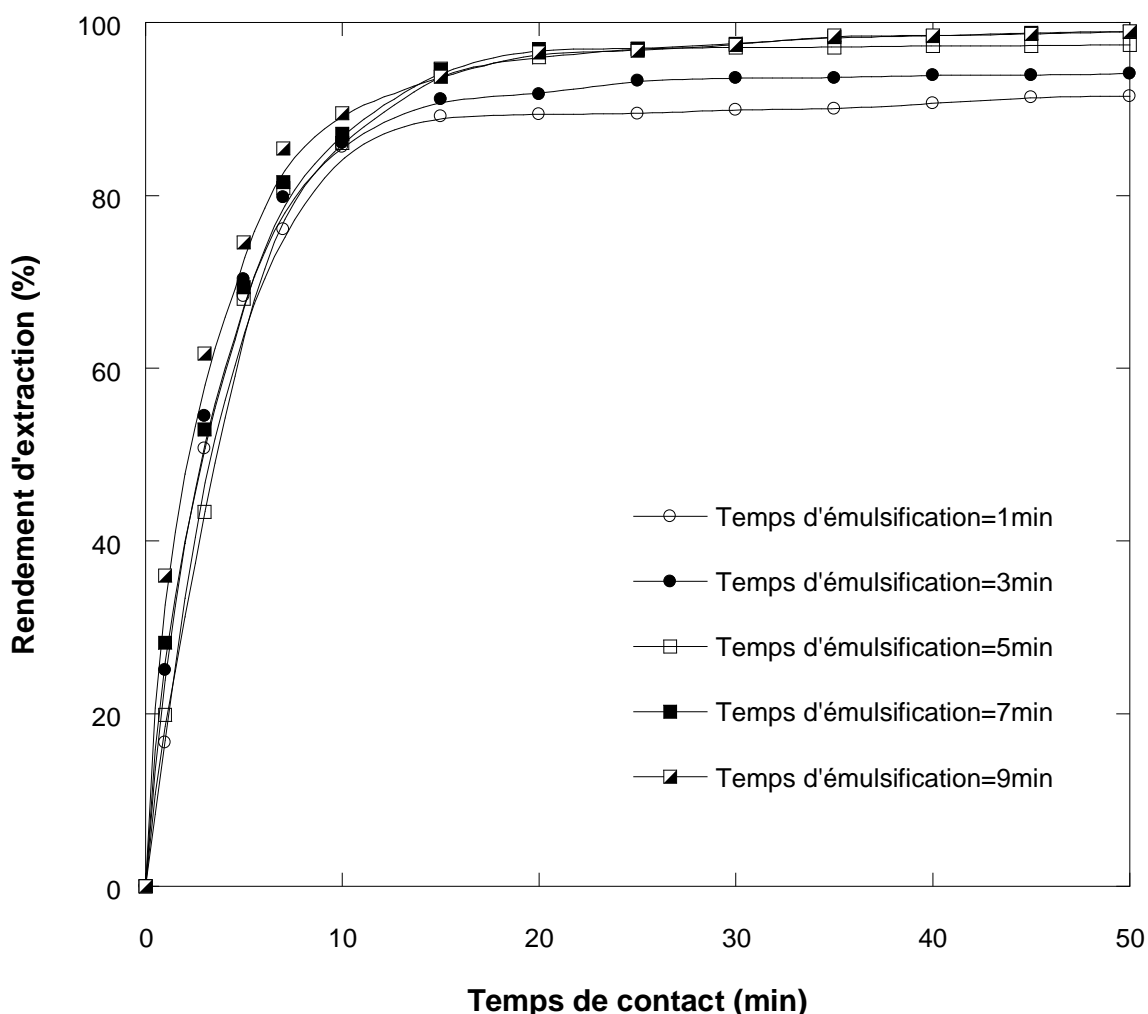


Figure III-25: Effet de temps d'émulsification sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8(naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

Une augmentation du temps d'émulsification de 1 à 3 min tend à réduire la taille des gouttelettes et améliore ainsi l'homogénéité de la phase dispersée et augmente par conséquent l'efficacité d'extraction de 91,45% à 97,45%. Un rendement maximum est obtenu pour un temps d'émulsification de 5 min, ce qui implique qu'on a atteint l'état stationnaire. Cet équilibre traduit l'action égale

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

et opposée des processus de rupture et de coalescence des gouttes dont dépend l'état de division de la phase dispersée produit par l'émulsification.

Pour des temps d'émulsification supérieurs à 5 min, des améliorations minimales du rendement et de la cinétique d'extraction sont observées. En conclusion, un temps d'émulsification de 5 minutes est choisi comme le temps optimal pour la préparation d'émulsions E/H stables et pour extraire les ions de dysprosium.

III.3.2.2.5 Effet du pH de la phase d'alimentation

Le pH est un paramètre important dans le transport des ions de terre rares par MLE. L'étude de l'influence du pH de la phase externe sur l'extraction par MLE est réalisée pour plusieurs valeurs de pH [5-10]. Les résultats sont illustrés sur la Figure III-26.

En analysant la figure III-26, on constate que pour un pH égal à 1, l'extraction de Dy(III) ne dépasse pas l'ordre de 4,08%. Cette faible performance peut s'expliquer par le fait qu'à l'interface de la membrane, la concentration de H^+ prend le dessus sur la concentration de Dy^{3+} . De plus, les propriétés du surfactant sont réduites à très faible pH, ce qui conduit à une déstabilisation de l'émulsion et une réduction du pourcentage d'extraction [111].

A un pH égal à 2, l'efficacité d'extraction s'améliore ainsi que la cinétique.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Au-delà de ce pH, le rendement diminue dans l'intervalle [2-4] tandis qu'un rendement maximal d'extraction de Dy(III) est obtenu à un pH égal à 5,8.

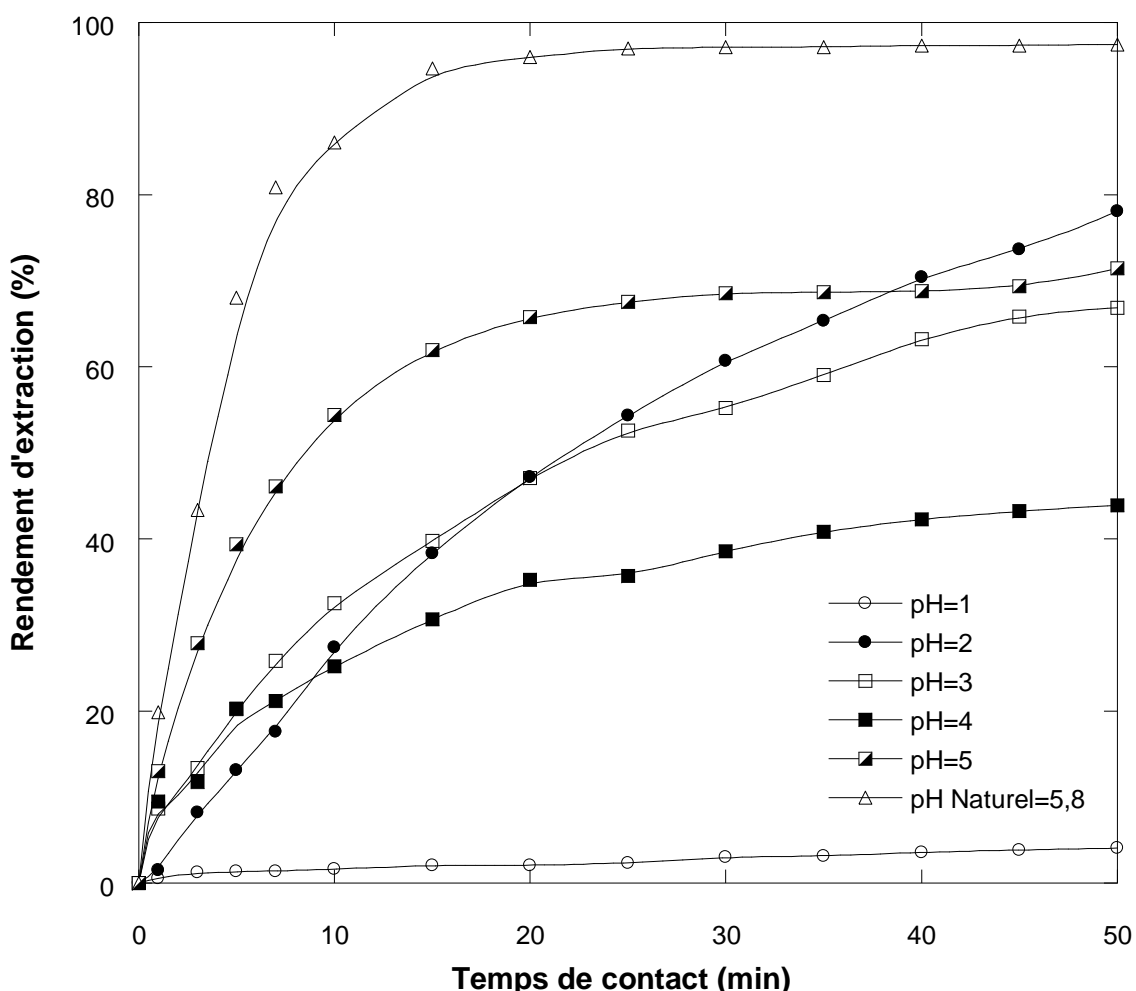


Figure III-26: Effet de pH de la phase l'alimentation sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15°C).

III.3.2.2.6 Effet de la vitesse d'agitation

L'augmentation de la vitesse d'agitation améliore l'efficacité d'extraction du soluté par MLE car l'émulsion sera dispersée d'une façon uniforme dans la phase externe. Afin d'obtenir une vitesse d'agitation optimale pour l'extraction de Dy(III), une gamme de vitesse comprise entre 100 et 400 tr/min est testée. Les

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-27.

Pour une vitesse d'agitation de 100 tr/min, l'efficacité d'extraction est de 27,87%, cette faible valeur s'expliquerait par la formation de globules de grande taille qui génèrent une faible surface de contact entre l'émulsion et la phase externe.

En augmentant la vitesse d'agitation de 100 à 300 tr/min, l'efficacité d'extraction du Dy(III) atteint un rendement de 100%. Ceci est dû à la fine épaisseur de la membrane et la bonne dispersion de nombreux petits globules d'émulsion.

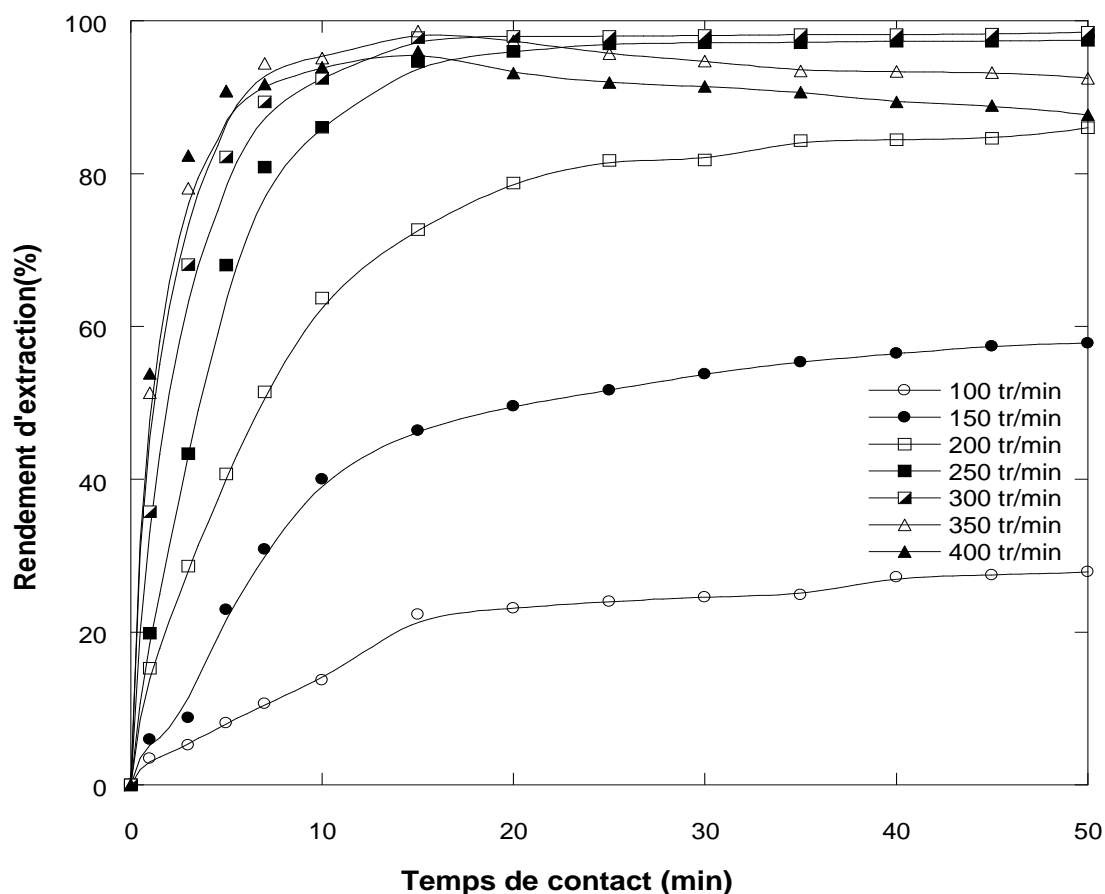


Figure III-27: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).
 (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de Span80: 0,75% (en masse); concentration d'extractant: 0,7% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8(naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Pour des vitesses d'agitation supérieures à 300 tr/min, il est observé que la membrane est instable et le rendement d'extraction de Dy(III) diminue légèrement pour un temps de contact supérieur à quinze minutes.

L'augmentation de la vitesse d'agitation au-dessus d'une valeur critique diminue non seulement l'efficacité d'extraction, mais affecte également la stabilité de l'émulsion [112-114]. En outre, le cisaillement induit la rupture des gouttelettes fragiles de l'émulsion près du bout du mobile de l'agitateur et les chocs de ces globules fragiles sur la paroi du contacteur imposent une limite supérieure à la vitesse d'agitation [115]. Ainsi, 250 tr/min est la vitesse d'agitation la plus appropriée pour l'extraction de Dy(III) pour les autres expérimentations.

III.3.2.2.7 Effet de la concentration de la phase interne

L'effet de la concentration en acide nitrique dans la phase de piégeage sur l'extraction de dysprosium est examiné pour différentes concentrations allant de 0,05 à 1N. Les résultats sont présentés sur la Figure III-28. Comme montré sur cette figure, la cinétique et l'extraction de Dy(III) augmente avec l'augmentation de la concentration en acide nitrique de 0,05 à 1N. Par conséquent, en tenant compte des résultats de la stabilité (la Figure III-29), une concentration de 0,2N

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

en acide nitrique est utilisée pour la suite de l'étude.

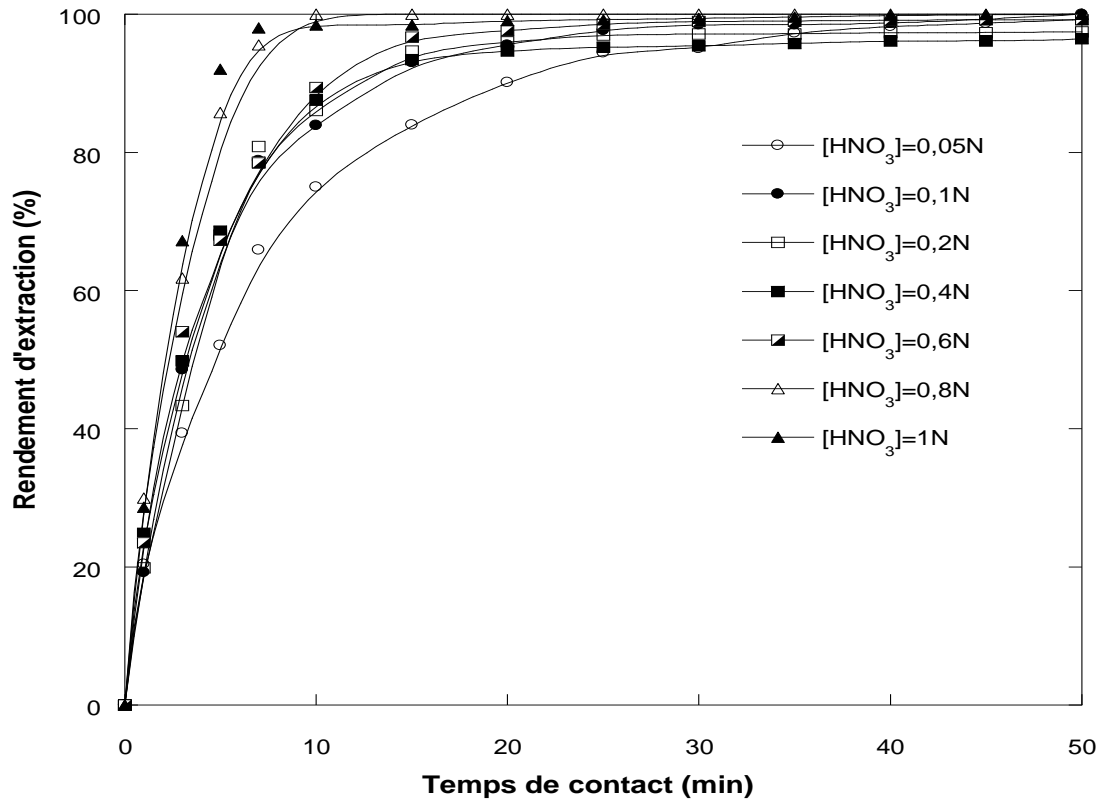


Figure III-28: Effet de la concentration de la phase interne HNO₃ sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; solution de la phase interne: (HNO₃); pH de la phase externe: 5,8(naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

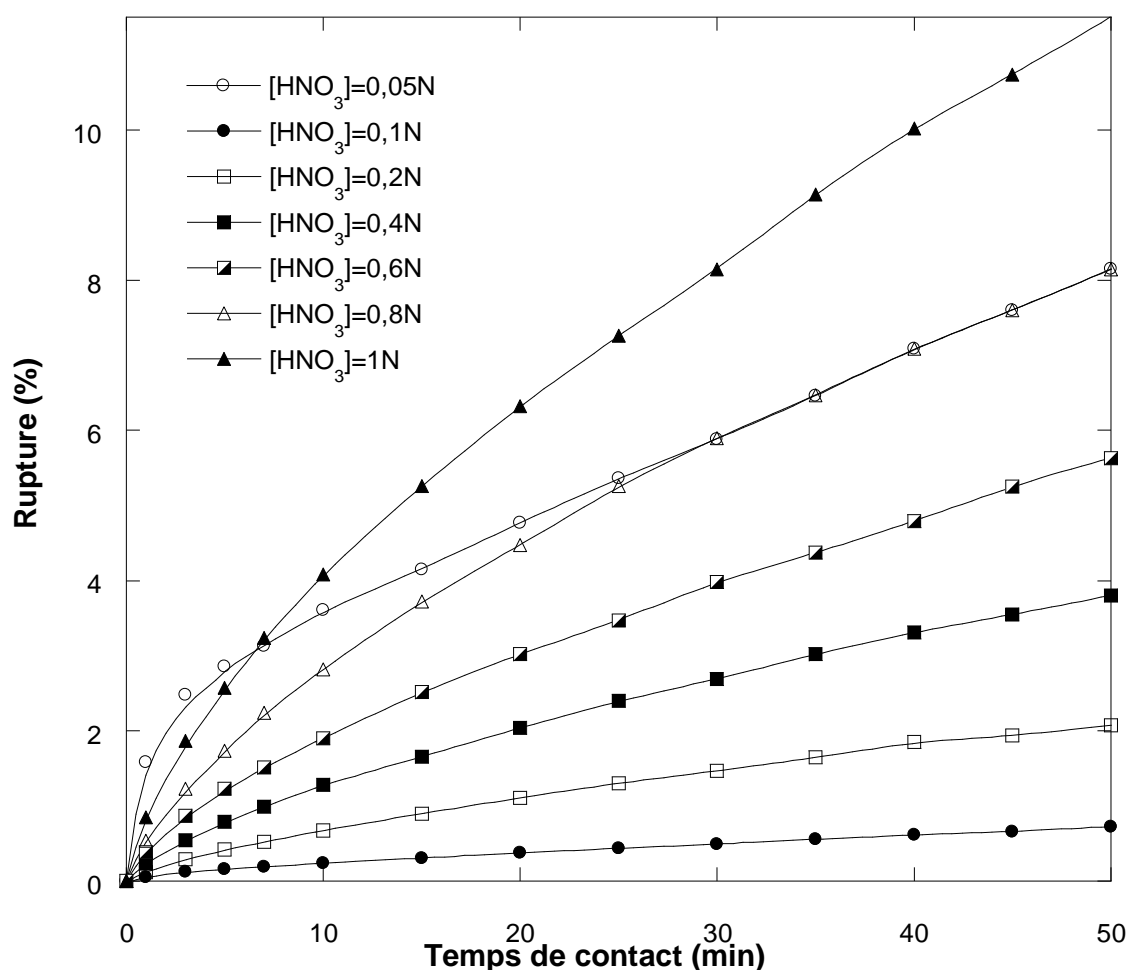


Figure III-29: Effet de la concentration de la phase interne HNO₃ sur la stabilité de la membrane pour l'extraction du dysprosium.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; solution de la phase interne: (HNO₃); pH de la phase externe: 5,8(naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

III.3.2.2.8 Effet du type de phase interne

Pour une bonne efficacité d'extraction des ions de dysprosium et pour un rendement maximal ; la sélection de la solution aqueuse interne joue un grand rôle pour l'extraction par MLE. L'effet du type d'acide dans la phase aqueuse

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

interne sur l'extraction du Dy(III) est présenté sur la Figure III-30.

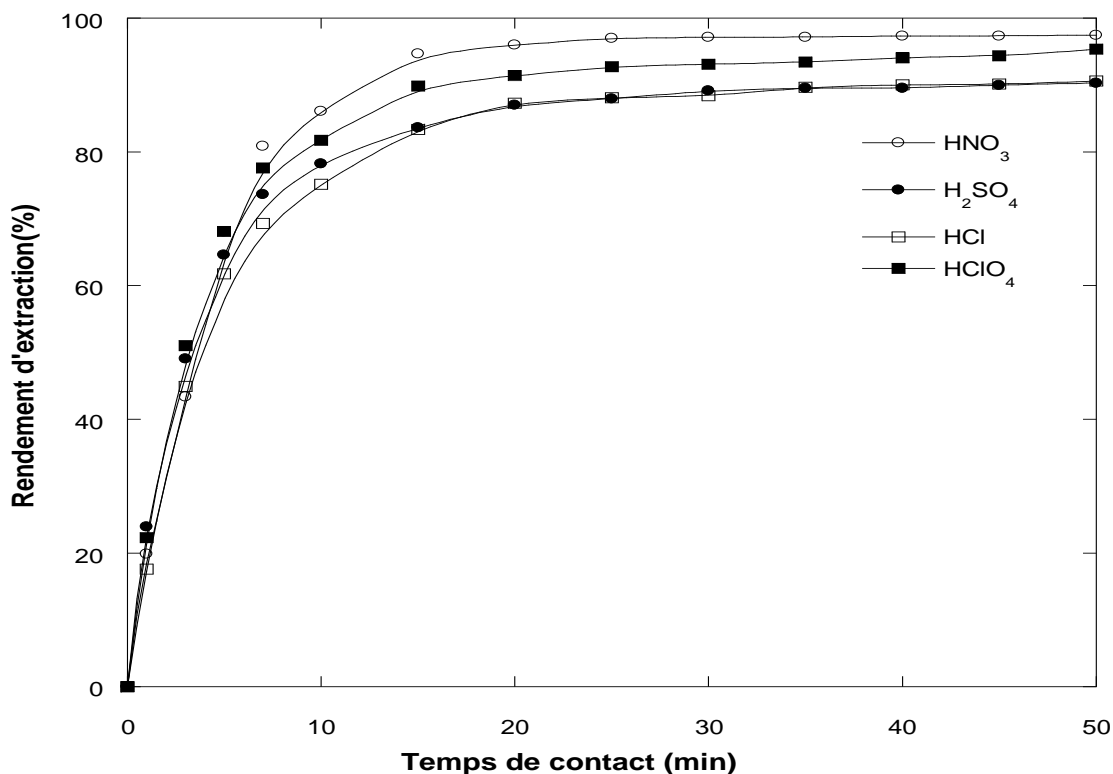


Figure III-30: Effet du type de la phase interne sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne: 0,2N; pH de la phase externe: 5,8(naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

Ces résultats montrent que pour les solutions de la phase interne préparées avec les différents acides (acide sulfurique, acide nitrique, acide perchlorique et acide chlorhydrique), l'efficacité d'extraction maximale est obtenue en utilisant l'acide nitrique dans la phase interne.

De ce fait, la solution d'acide nitrique est sélectionnée comme étant la meilleure phase aqueuse interne.

III.3.2.2.9 Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane

Le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane joue un rôle important quant à l'efficacité du système de MLE pour l'extraction du dysprosium. De ce fait, ce rapport a été varié de 1/2 à 2/1 tout en maintenant

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

le volume de la membrane, constant, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-31.

Cette figure indique que la cinétique et l'efficacité d'extraction sont meilleures pour des rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane compris entre 1/2 et 1/1. Pour des rapports supérieurs à 1, la cinétique devient lente et l'efficacité d'extraction diminue considérablement. A titre d'exemple, pour un rapport de 3/2, un rendement d'extraction de 93% est enregistré, il diminue à 78,45% lorsque le rapport passe à 2/1.

Une augmentation de la fraction volumique de la phase interne fait agrandir la taille des gouttelettes internes et l'émulsion E/H devient très visqueuse. Par conséquent, une augmentation du diamètre des globules de l'émulsion diminue l'aire interfaciale entre la phase externe et l'émulsion et entraîne alors une diminution de l'efficacité d'extraction de Dy(III). Ainsi, ces globules de très grande taille n'arrivent pas à se disperser dans la phase à traiter d'où le ralentissement de l'extraction.

Ceci dit, afin d'obtenir une distribution homogène, uniforme et adéquate des gouttelettes de la phase interne dans l'émulsion E/H et des globules de l'émulsion dans la phase externe, un rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase membrane de 1 a été sélectionné comme le meilleur

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

rapport

volumique.

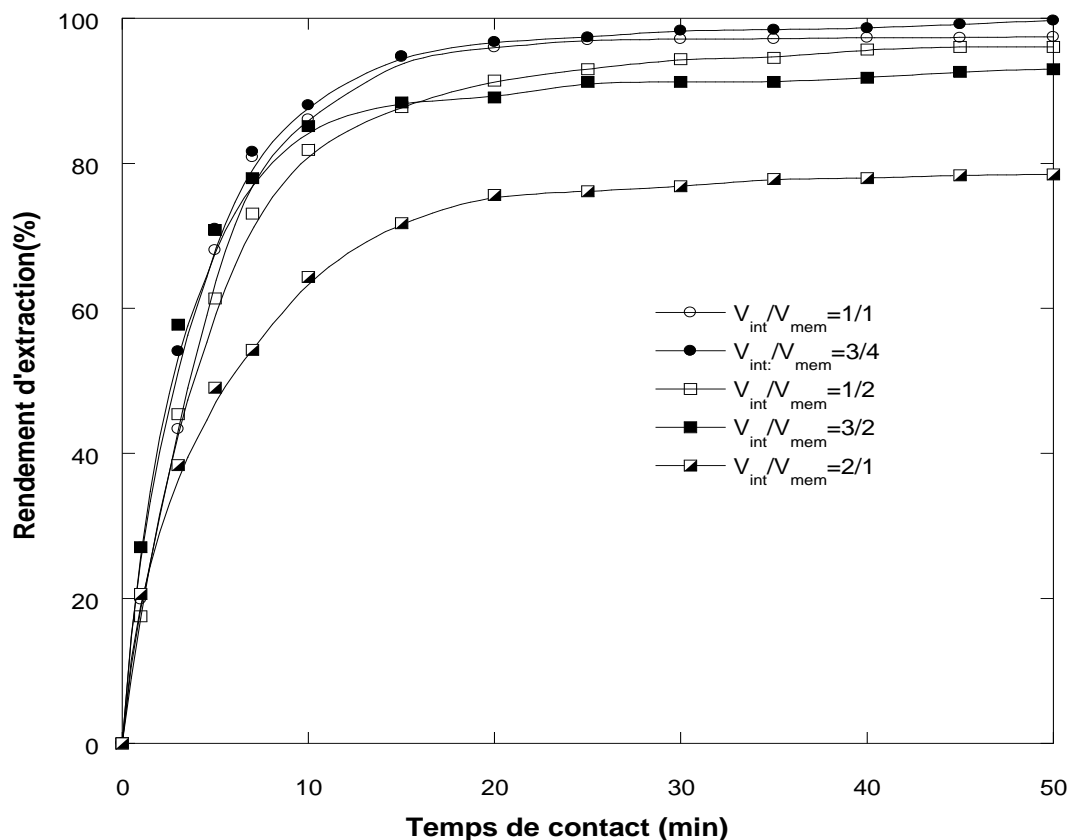


Figure III-31: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5min; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase: 20/200; concentration de la phase interne (HNO_3): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8(naturel); diluant: kérosène; température: 15 °C).

III.3.2.2.10 Effet du rapport de traitement

Des expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Pour étudier l'influence du rapport volumique de traitement sur l'extraction de Dy(III) ce rapport a été varié de 5/200 à 60/200. L'effet du rapport volumique de l'émulsion sur la phase aqueuse externe sur l'extraction de Dy(III) par MLE est illustré sur la Figure III-32.

En observant la figure III-32, il est clair que l'augmentation du rapport de traitement de 5/200 à 60/200 augmente le nombre de globules d'émulsion par unité de volume, engendrant un accroissement dans la capacité d'extraction du

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

dysprosium.

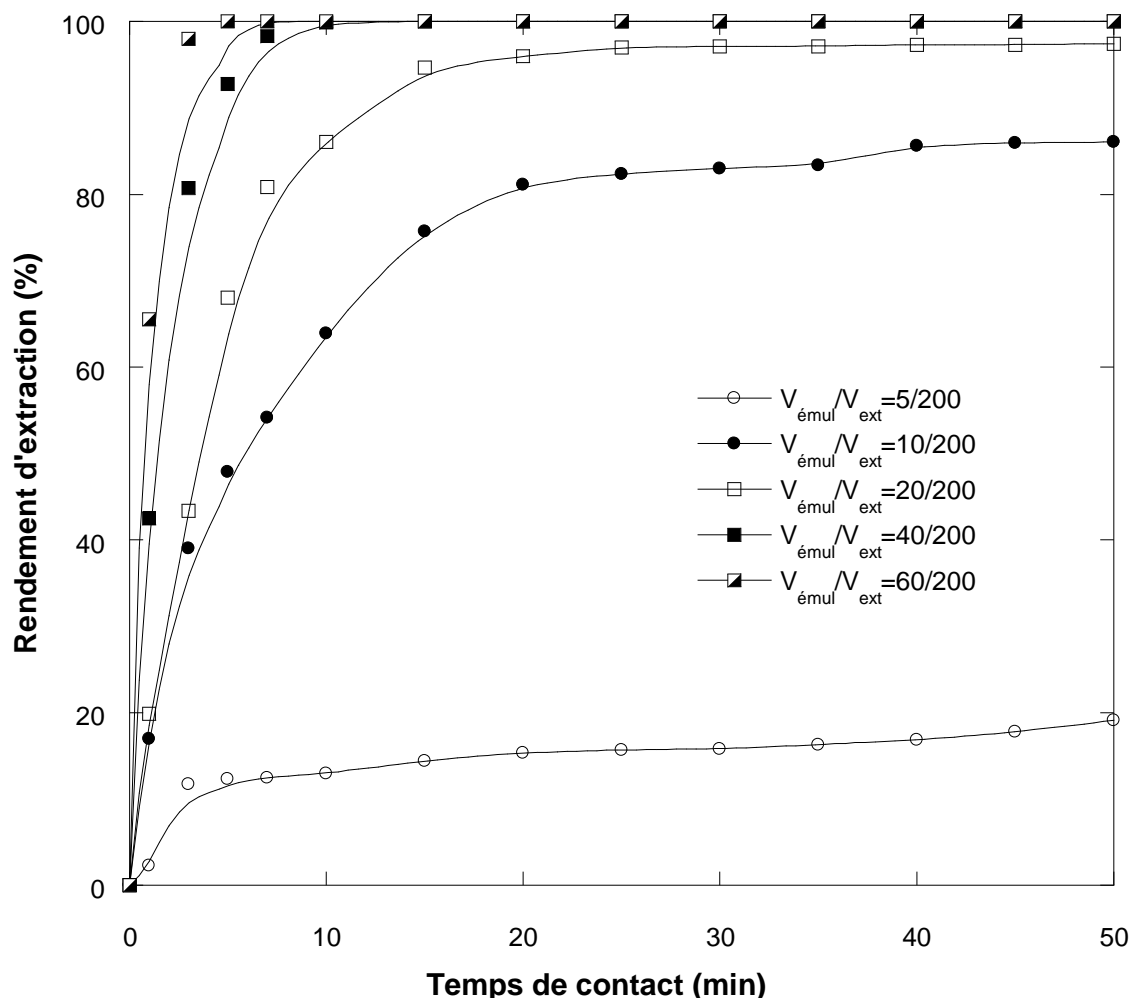


Figure III-32: Effet du rapport de traitement sur l'extraction du dysprosium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8(naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

L'augmentation de volume de l'émulsion dans la phase externe conduit à l'augmentation de la quantité de globules disponibles et de l'aire interfaciale par unité de volume, ceci résulte en l'accroissement de la vitesse de transfert de Dy(III) et l'efficacité d'extraction.

Par conséquent, un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe d'alimentation de 20/200 est sélectionné comme le meilleur rapport de traitement.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

III.3.2.2.11 Effet des diluants

L'efficacité d'extraction de dysprosium a été étudiée en utilisant différents solvants : n-hexane, n-heptane, kérosène, trichloréthylène, xylène et dichlorométhane. La Figure III-33 illustre l'effet des différents diluants sur l'extraction de Dy(III).

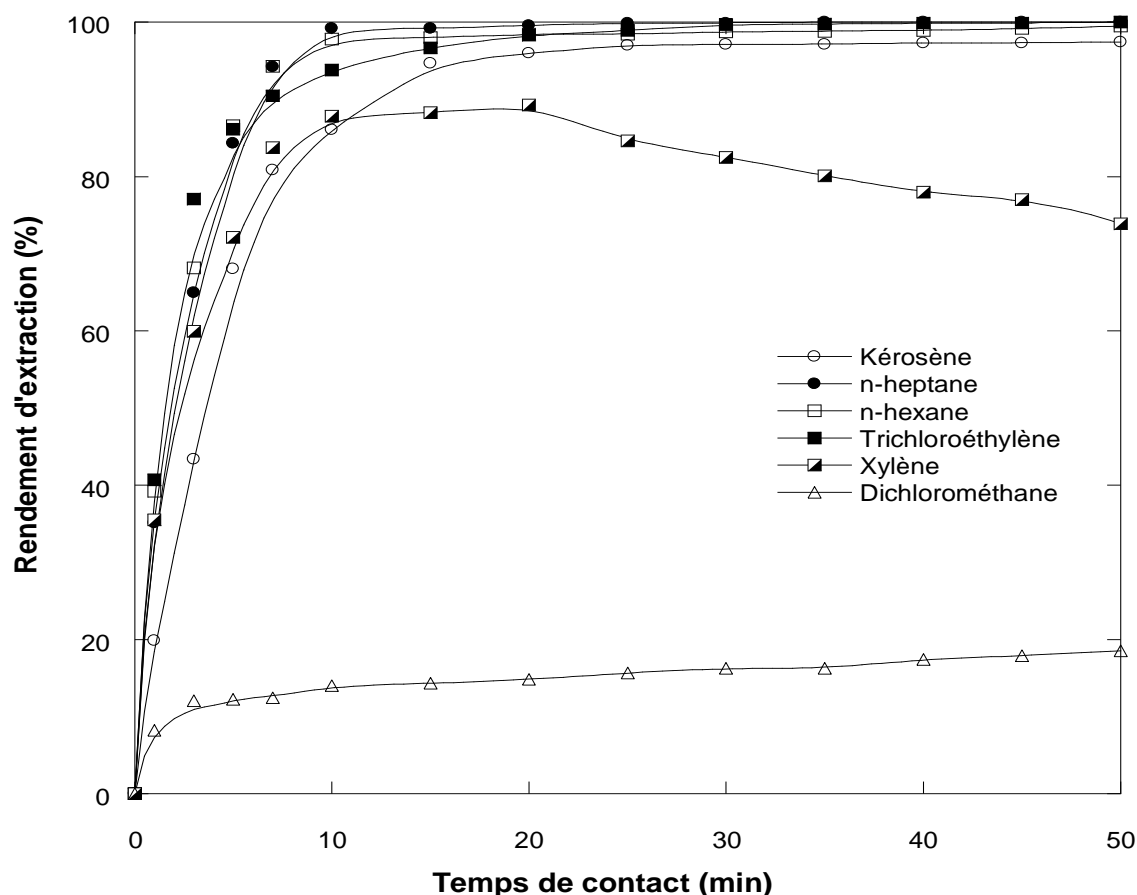


Figure III-33: Effet du type de diluant sur l'extraction du Dy(III) (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8(naturel); température: 15 °C).

Cette figure montre que l'hexane, l'heptane, le kérosène et le trichloréthylène ont à peu près le même effet sur la cinétique et le rendement d'extraction de Dy(III). Néanmoins, en tenant compte des résultats de la stabilité de l'émulsion sur l'extraction de dysprosium (Figure III-34), il est clair que le kérosène donne la rupture la plus faible et donc une émulsion très stable. Une excellente

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

efficacité d'extraction et une bonne stabilité des émulsions sont observées en utilisant le kérosène, d'où sa sélection comme le meilleur diluant pour extraire le Dy(III).

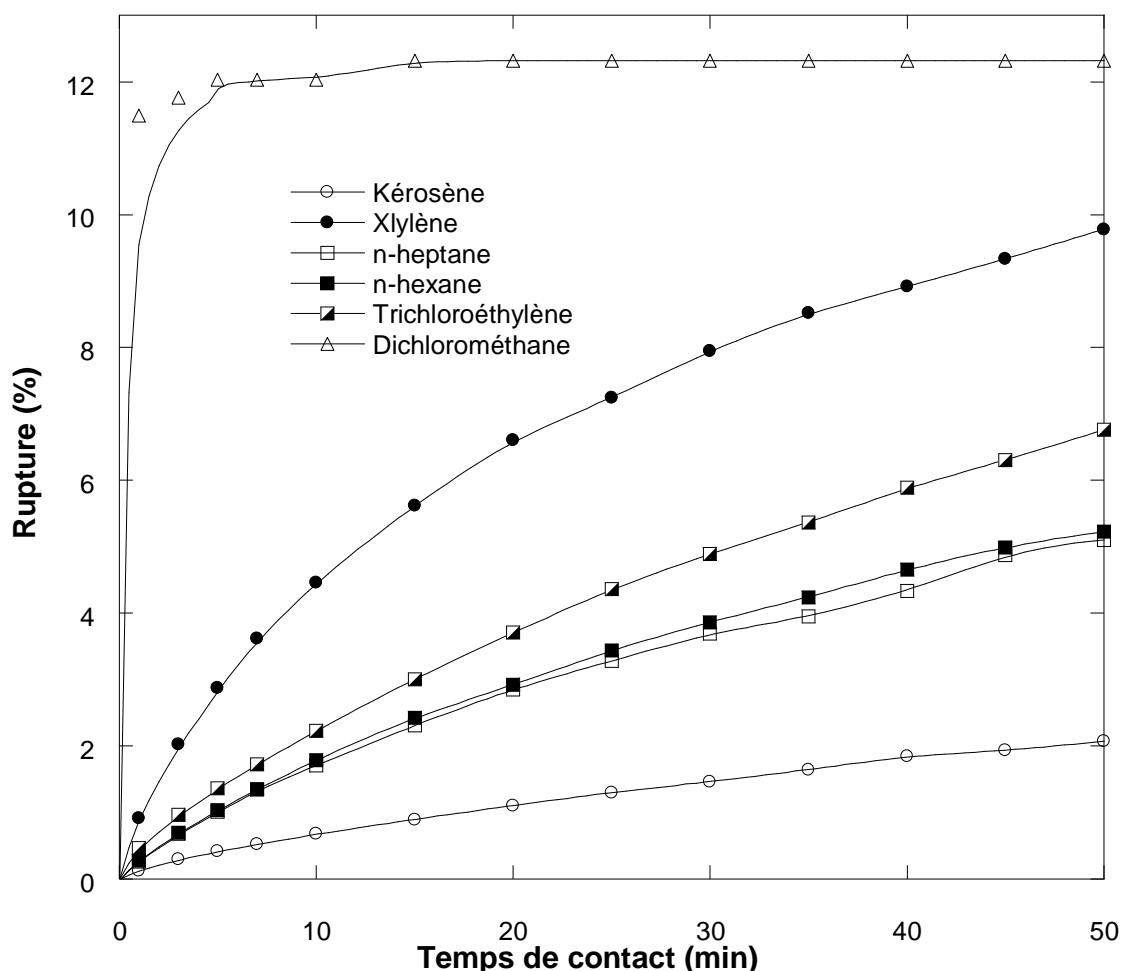


Figure III-34: Effet du type de diluant sur la stabilité de la membrane pour l'extraction du dysprosium.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO_3): 0,2N; température: 15°C).

III.3.2.2.12 Effet de la concentration de sel (NaCl) dans la phase externe

L'effet de la concentration de chlorure de sodium dans la phase externe sur l'extraction de Dy(III) par MLE est examiné dans un intervalle allant de 0 à 40 g/L, les résultats sont portés sur la Figure III-35. Cette figure démontre que l'extraction de Dy(III) par MLE dépend de la concentration en sel dans la phase

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

externe. L'efficacité d'extraction de Dy(III) diminue de 97,45% à 54,53 % avec l'augmentation de la concentration de NaCl de 0 à 40 g/L.

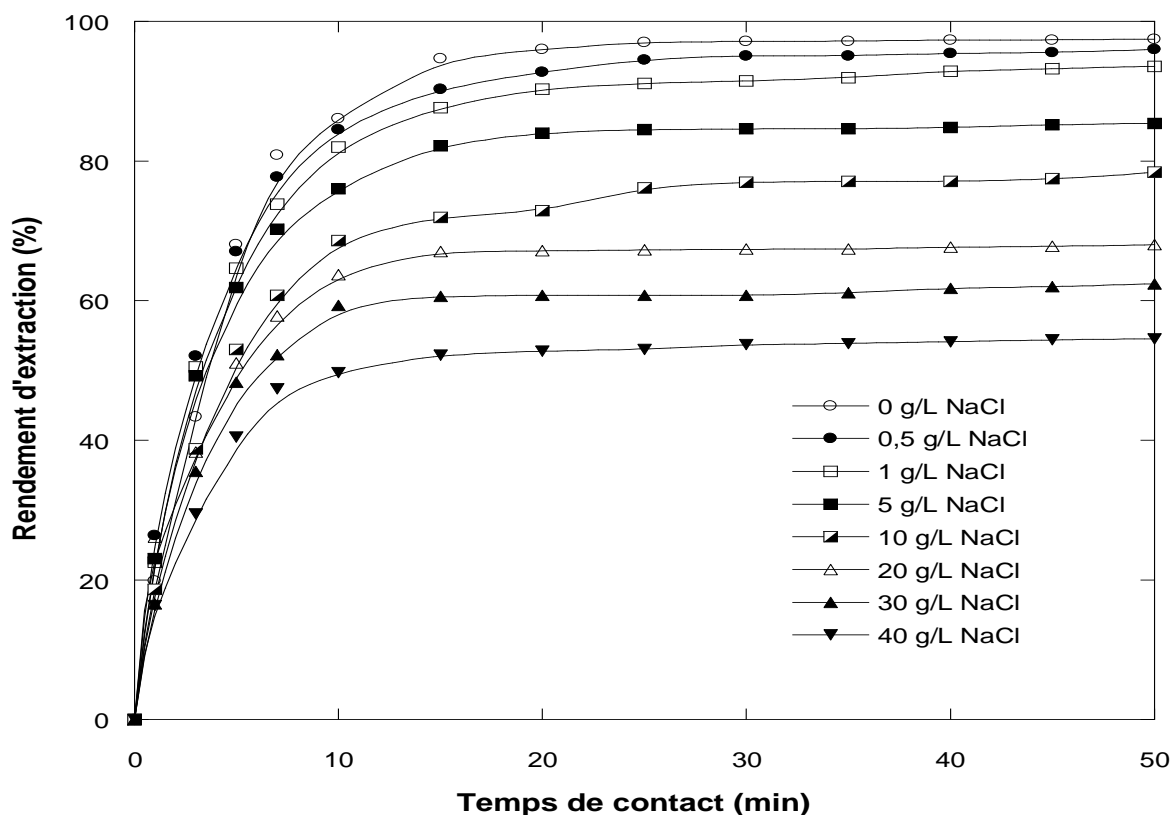


Figure III-35: Effet de l'ajout du sel NaCl sur l'extraction de Dy(III) (100mg/L) par MLE.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8(naturel); température: 15°C; diluant: kérosène).

III.3.2.2.13 Extraction dans des matrices réelles

Le rendement d'extraction est examiné par la dissolution de dysprosium dans l'eau de Zamzam et dans l'eau de mer. Les résultats sont présentés sur la Figure III-36.

On remarque que les rendements d'extraction de Dy(III) obtenus après 50 min de temps de contact sont de 69,81% pour l'eau de mer, 97,45% pour l'eau distillée et 100% pour l'eau de Zamzam. On constate aussi que la cinétique d'extraction de Dy(III) dans l'eau de Zamzam est plus rapide que celle obtenue dans l'eau de

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

mer.

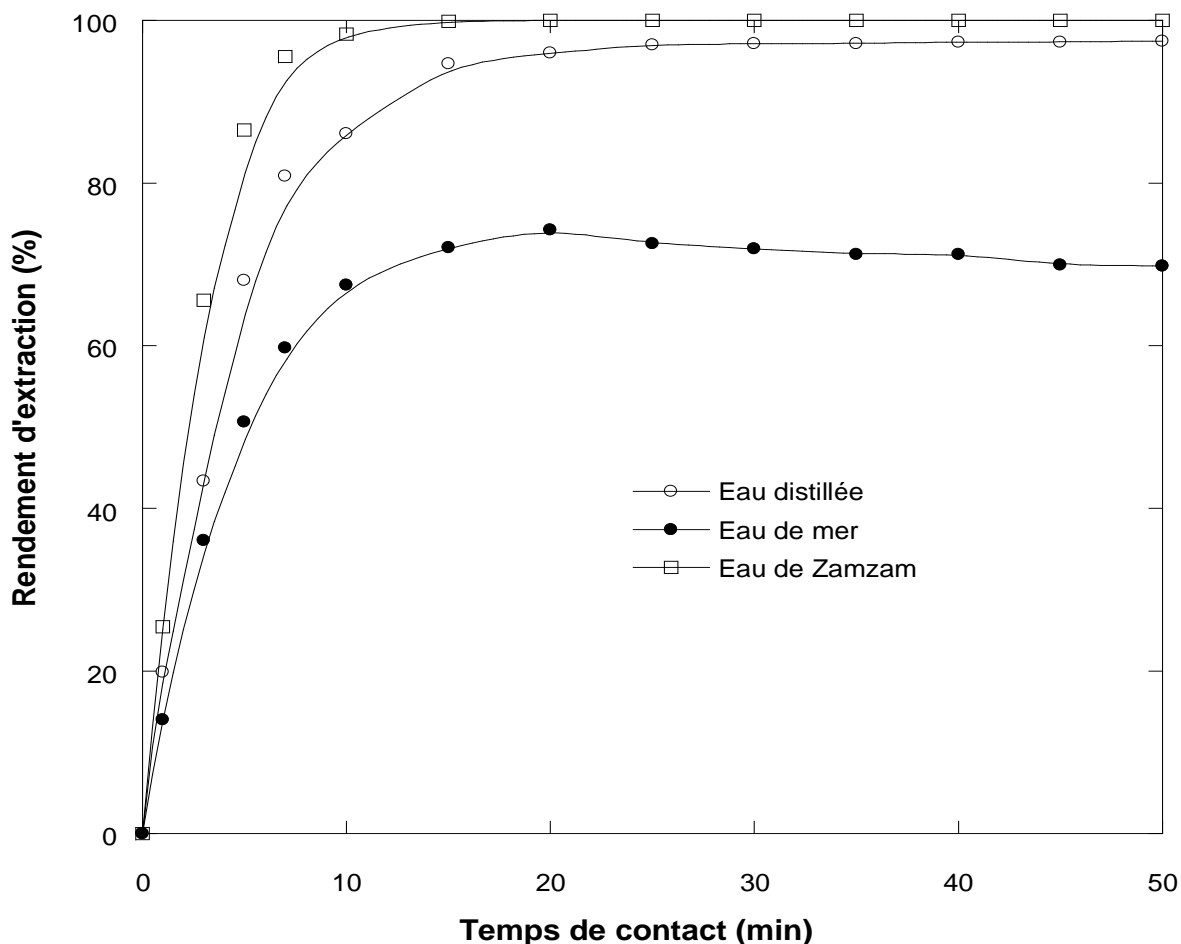


Figure III-36: Effet de la matrice naturelle sur l'extraction de Dy(100mg/L) par MLE.
 (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8(naturel); température: 15°C; diluant: kérosène).

III.3.2.2.14 Effet de la concentration initiale de dysprosium

Les résultats présentés auparavant ont porté sur une concentration de la phase externe de 100 mg/L. L'effet de la concentration initiale de Dy(III) dans la phase externe est étudié dans une gamme allant de 25 à 400 mg/L tel que le montre la Figure III-37. Visiblement, l'efficacité et la cinétique d'extraction diminuent avec l'augmentation de la concentration de Dy(III) de 25 à 400 mg/L.

Pour des concentrations initiales supérieures à 100 mg/L, la saturation rapide des gouttelettes internes située dans la région périphérique des globules ralentit

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

la cinétique d'extraction et force les ions de dysprosium à diffuser vers les gouttelettes plus profonde. De plus, une augmentation de la concentration initiale de Dy(III) dans la phase d'alimentation correspond à un long trajet de diffusion.

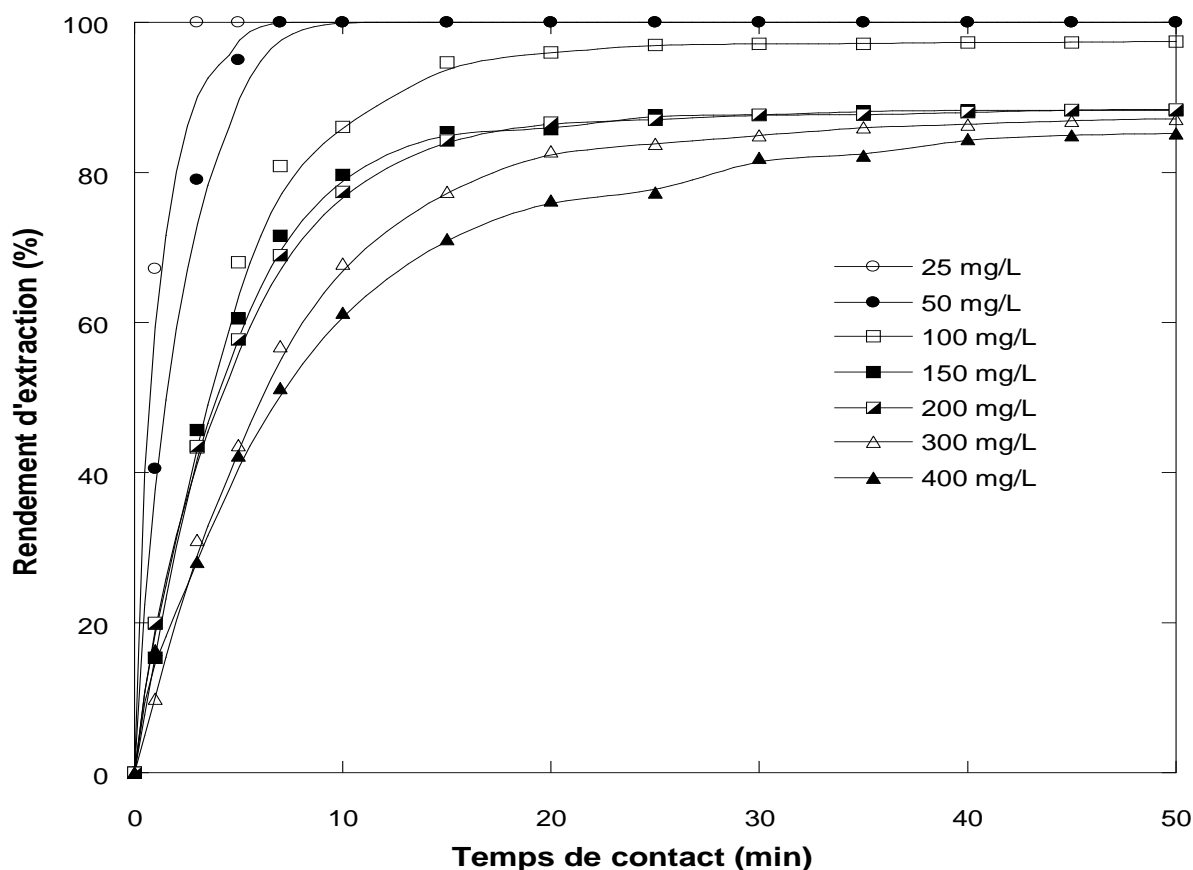


Figure III-37: Effet de la concentration initiale du dysprosium sur l'extraction par MLE.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8(naturel); température: 15°C; diluant: kérosène).

III.3.2.2.15 Effet de la température

L'augmentation de la température dans un système MLE réduit la viscosité de la phase membrane et améliore le coefficient de diffusion et le taux de transfert de masse [116]. Cependant, la diminution de la viscosité de la phase membranaire réduit la stabilité de l'émulsion [117]. La Figure III-38 compare

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

l'efficacité d'extraction de Dy(III) à différentes températures de 15, 25, 35, 45, 55 et 65°.

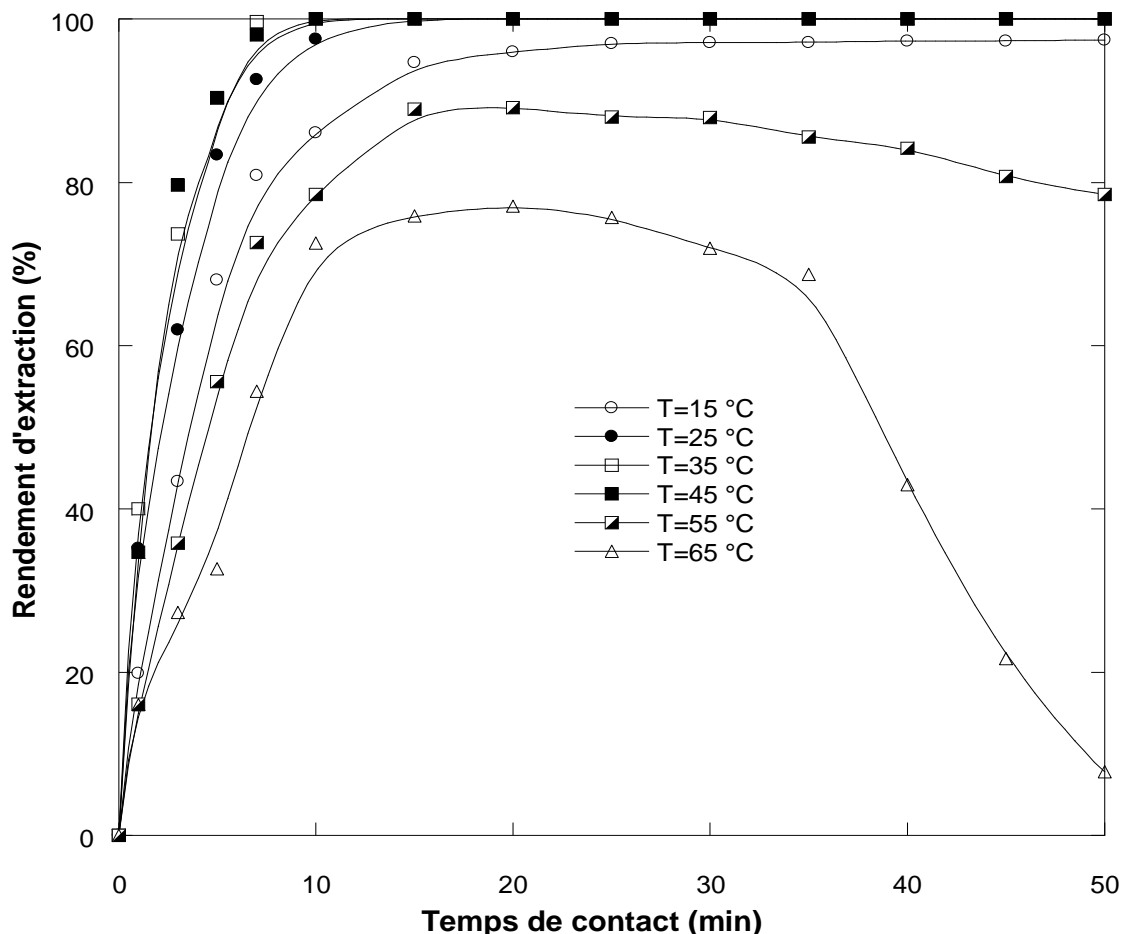


Figure III-38: Effet de la température sur l'extraction de Dy(III) (100mg/L) par MLE.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 5,8(naturel); diluant: kérosène).

Cette figure montre qu'en augmentant la température de 15 à 45°C, l'efficacité d'extraction est améliorée, par contre, lorsque la température dépasse 45°C, l'émulsion commence à se rompre ce qui est indésirable et réduit l'efficacité d'extraction.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

La Figure III-39 compare la rupture de l'émulsion utilisée pour extraire le Dy(III) à différentes températures de 15, 25, 35, 45, 55 et 65 °C.

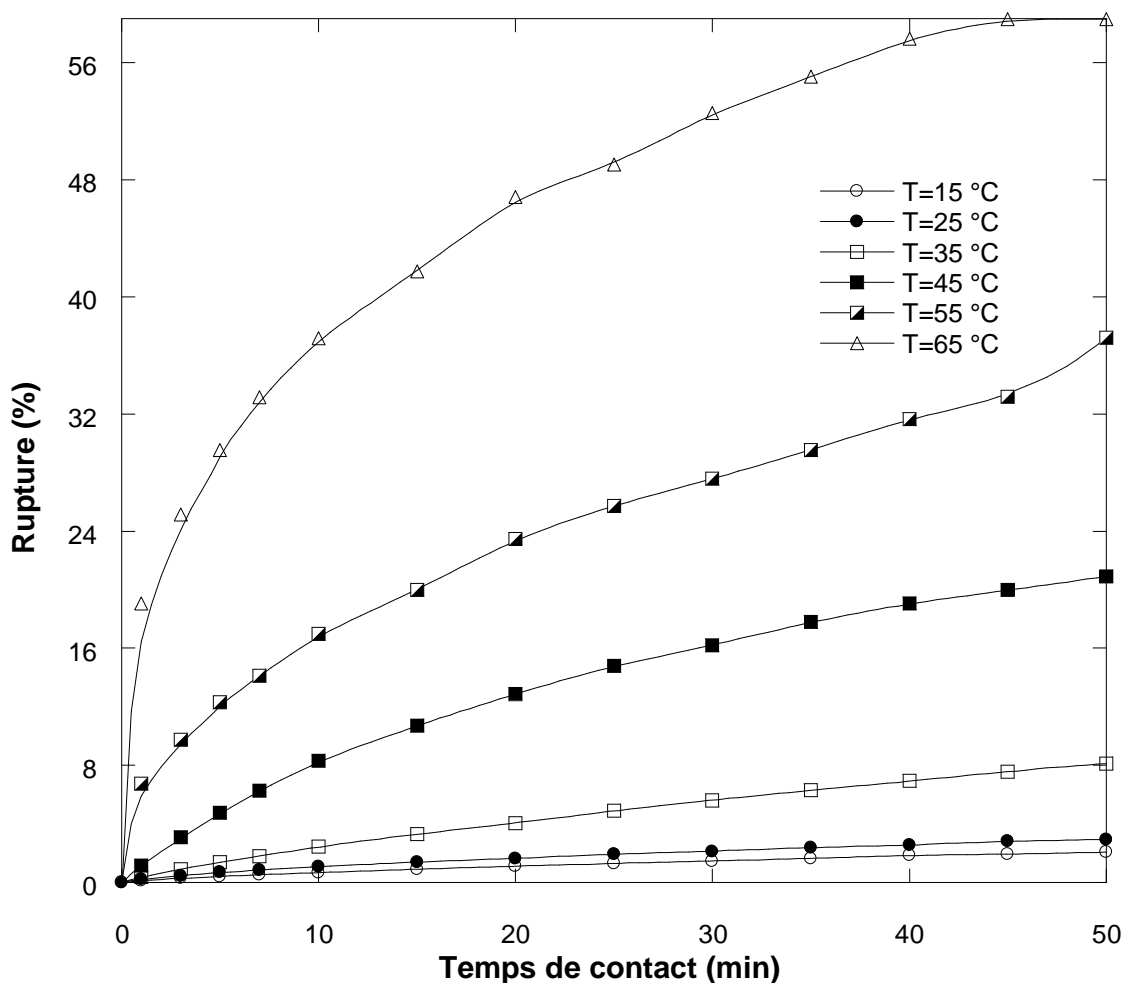


Figure III-39: Effet de la température sur la stabilité de l'émulsion pour l'extraction de Dy(III) par MLE.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,7% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène).

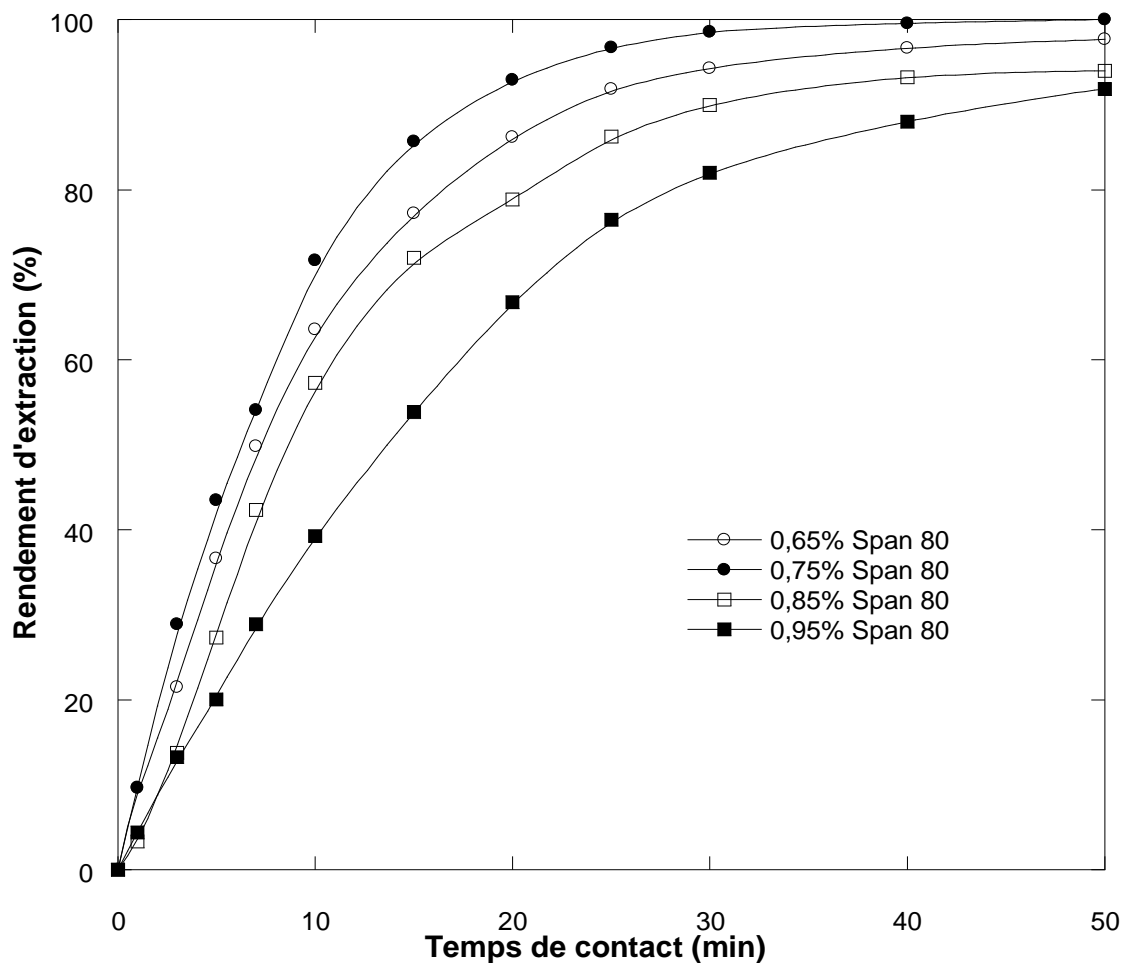
Conformément aux résultats présentés sur cette figure, une température de 15 °C est sélectionnée comme la température optimale car elle donne un excellent rendement d'extraction et une très bonne stabilité des émulsions E/H.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

III.3.2.3 EXTRACTION DE SAMARIUM PAR MLE

III.3.2.3.1 Effet de la concentration du tensioactif

Les émulsions stables maintiennent les caractéristiques initiales des gouttelettes durant l'extraction de samarium. A l'aide du tensioactif, elles sont uniformément réparties dans la phase dispersée. L'agent tensioactif joue le rôle d'une barrière protectrice entre la phase externe et la phase interne, ce qui empêche les fuites d'eau.



Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.**Figure III-40: Effet de la concentration du tensioactif Span 80 sur l'extraction de samarium (100mg/L).**

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de D2EHPA+TOPO: 0,125% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7 (naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

La Figure III-40 présente l'effet de la variation de concentration en Span80 de 0,65% à 0,95% sur le rendement d'extraction de samarium et montre que l'extraction du samarium dépend de la quantité de tensioactif.

Le meilleur rendement d'extraction est obtenu par une concentration de Span80 de 0,75% en masse et diminue par des concentrations supérieures ou inférieures à cette valeur critique.

L'augmentation de la concentration de Span80 de 0,65 à 0,75% favorise la stabilité de l'émulsion comme indiqué sur la Figure III-41 et améliore le rendement d'extraction de Sm(III). Pour des concentrations supérieures à 0,75%, l'extraction diminue légèrement.

Une quantité excessive de tensioactif, i.e., supérieure à 0,75%, conduit à la diminution de l'efficacité d'extraction. Ceci peut être attribué à un certain nombre de facteurs tels que l'augmentation de la viscosité de l'interface interne, une grande résistance au transfert de matière [87,118-121] et une diminution du mouvement des gouttelettes de la phase interne dans les globules de l'émulsion. Par conséquent, afin d'obtenir un meilleur transfert de matière, il a été décidé de maintenir la concentration en Span80 à 0,75% pour la suite de l'étude.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

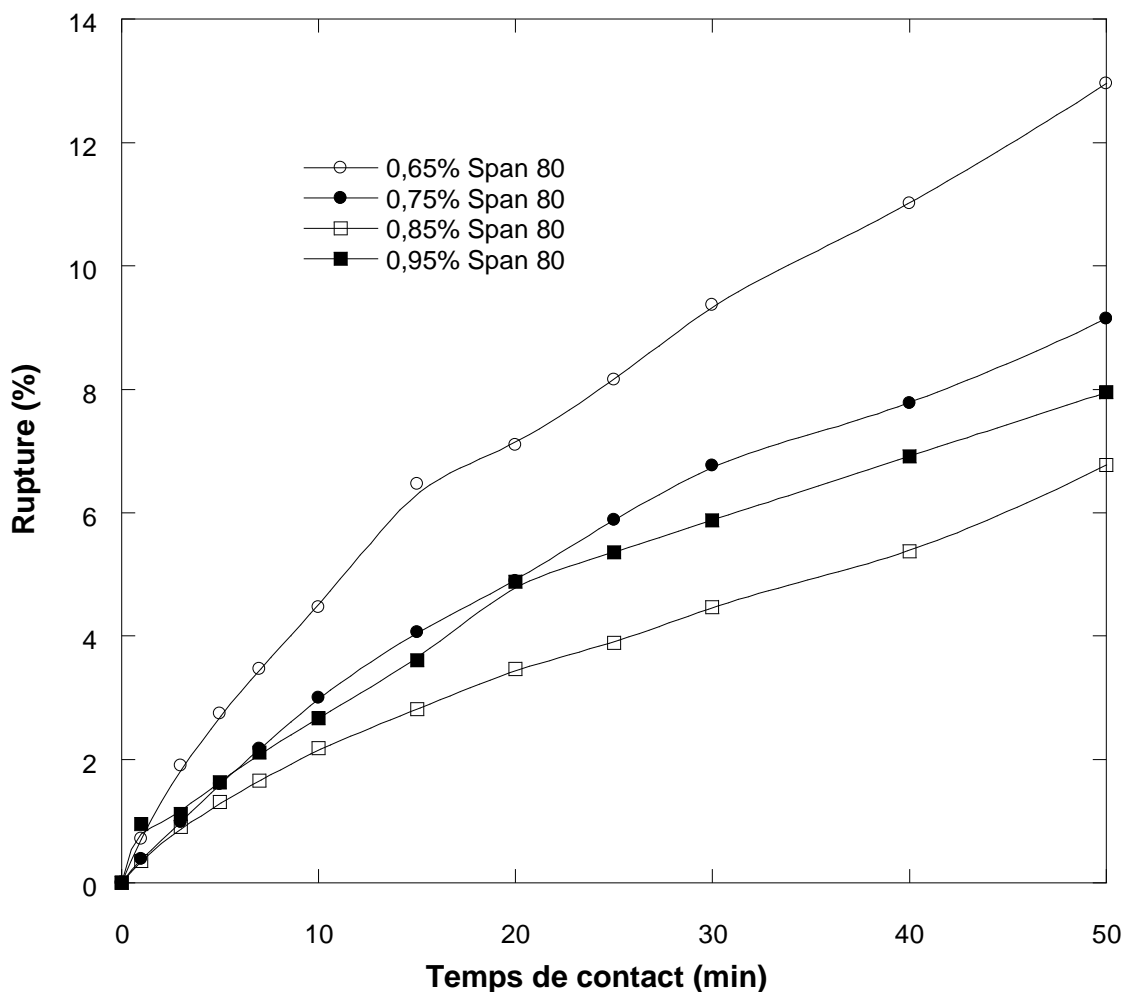


Figure III-41: Effet de la concentration du tensioactif Span80 sur la stabilité de la membrane pour l'extraction de samarium.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de D2EHPA+TOPO: 0,125% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7 (naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

III.3.2.3.2 Effet de la concentration d'extractant

Pour étudier l'effet de la concentration de l'extractant en phase organique (membrane) sur l'extraction de samarium, nous avons préparé différentes compositions de membrane avec les pourcentages massiques en extractant de 0,075% ; 0,1% ; 0,125% et 0,15%. Les résultats obtenus sont représentés sur la

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Figure

III-42.

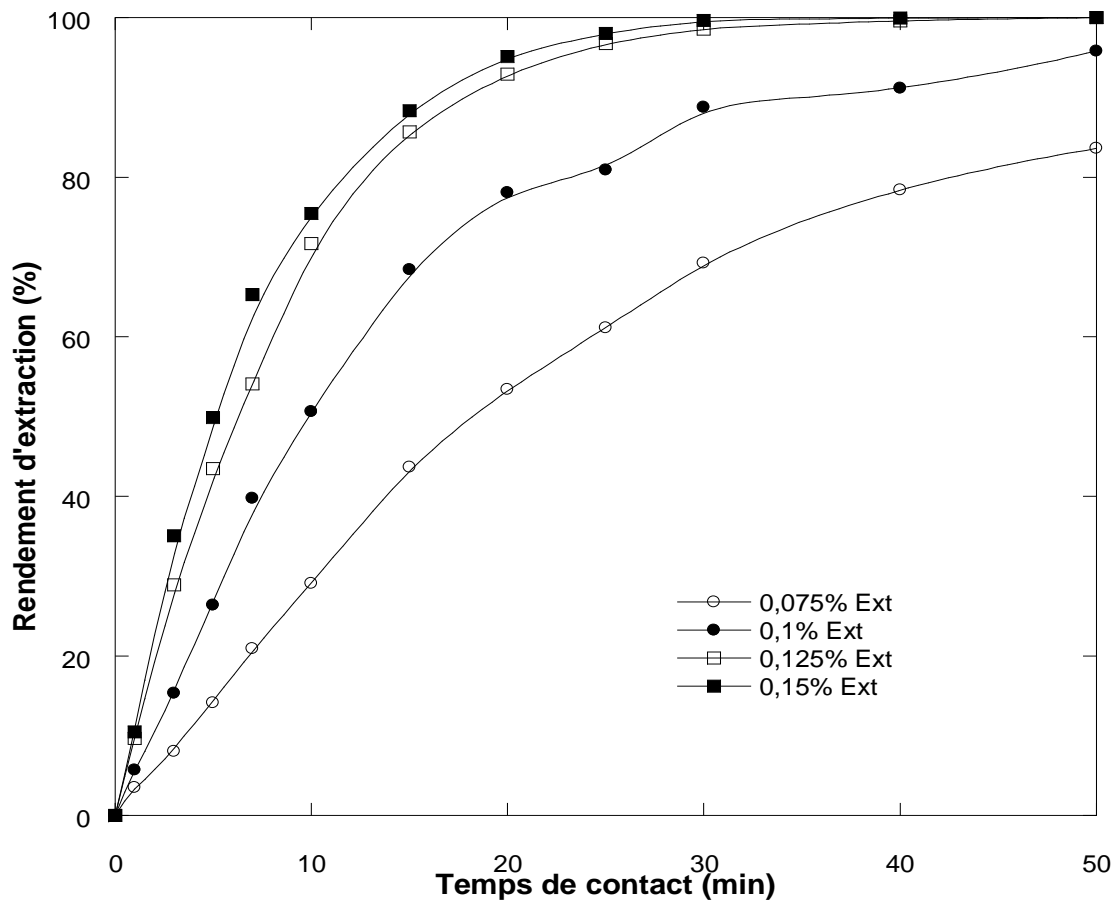


Figure III-42: Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction de samarium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7 (naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

D'après cette figure, on remarque que l'augmentation de la concentration en extractant de 0,075% à 0,125% mène à une amélioration de la cinétique et une augmentation de l'efficacité d'extraction de 83,59% à 100%. Au contraire, l'augmentation de la concentration en extractant jusqu'à 0,15% ne semble avoir aucun effet significatif sur l'efficacité d'extraction de Sm(III).

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

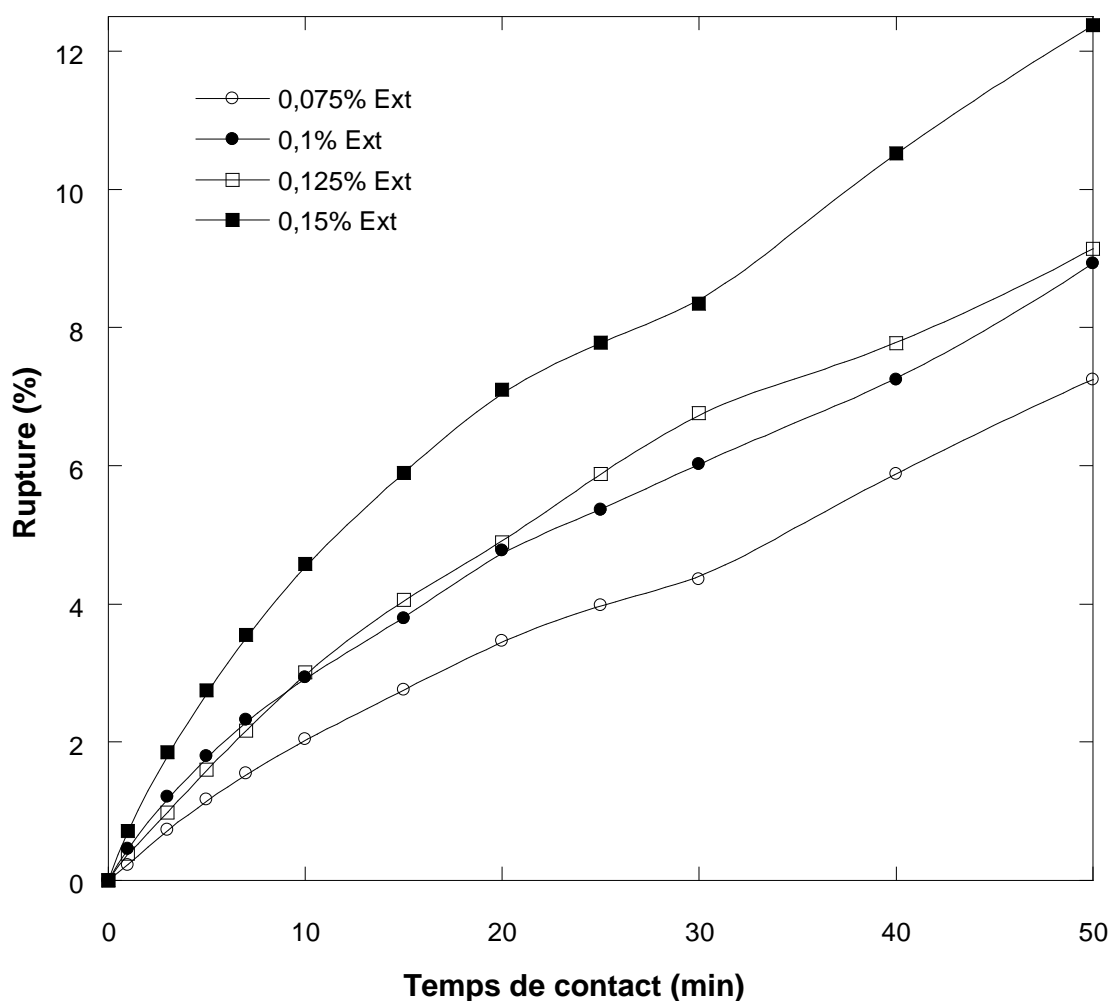


Figure III-43: Effet de la concentration de l'extractant sur la stabilité de la membrane pour l'extraction de samarium.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15 °C).

L'extractant forme un complexe avec le Sm(III) à l'interface entre la phase d'alimentation et la membrane. Le gradient de concentration du complexe extractant-samarium augmente le flux de transfert du soluté à travers la membrane et, par conséquent, le rendement d'extraction. De plus, la stabilité de l'émulsion diminue en augmentant la concentration en extractant à des valeurs supérieures à 0,125% (Figure III-43). La concentration d'extractant offrant une bonne stabilité et une efficacité d'extraction optimale est donc égale à 0,125% en masse.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

III.3.2.3.3 Effet synergique des extractants

L'effet synergique de mélanges de D2EHPA, notamment de TOPO et de TBP sur l'extraction de Sm(III) à partir de solutions aqueuses est étudié. Dans les conditions optimales, l'extraction de Sm(III) présente un effet synergique significatif avec les systèmes d'extraction mixtes de D2EHPA -TOPO, D2EHPA -TBP et D2EHPA -TOPO-TBP.

Les effets synergiques pour l'extraction de Sm(III) avec les systèmes d'extraction mixtes comprenant D2EHPA -TOPO, D2EHPA -TBP et D2EHPA -TOPO-TBP sont comparés sur les Figures III-44, III-45 et III-46, respectivement.

Les résultats montrent que les capacités d'extraction de TOPO et de TBP sont inférieures à celle de l'agent d'extraction D2EHPA. En conséquence, l'extraction de Sm(III) à faible concentration de TOPO ou de TBP est étudiée en ajoutant du D2EHPA au système d'extraction.

Comme le montre la figure III-44, les rendements d'extraction de Sm(III) augmentent avec l'augmentation des fractions massiques de TOPO en gardant la même fraction de D2EHPA. De plus, il est évident que les rendements d'extraction de Sm(III) avec le mélange de D2EHPA et de TOPO sont beaucoup plus élevés que les rendements avec chaque extractant seul. Les rendements d'extraction avec le mélange augmentent avec l'augmentation de la fraction massique de TOPO et diminuent en gardant la grande concentration élevée en TOPO et diminuant de la fraction massique de D2EHPA. Ceci indique que le mélange de D2EHPA et de TOPO conduit à de meilleurs résultats d'extraction, d'où un effet synergique qui est par ailleurs influencé par la composition de

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

l'extractant dans la phase organique.

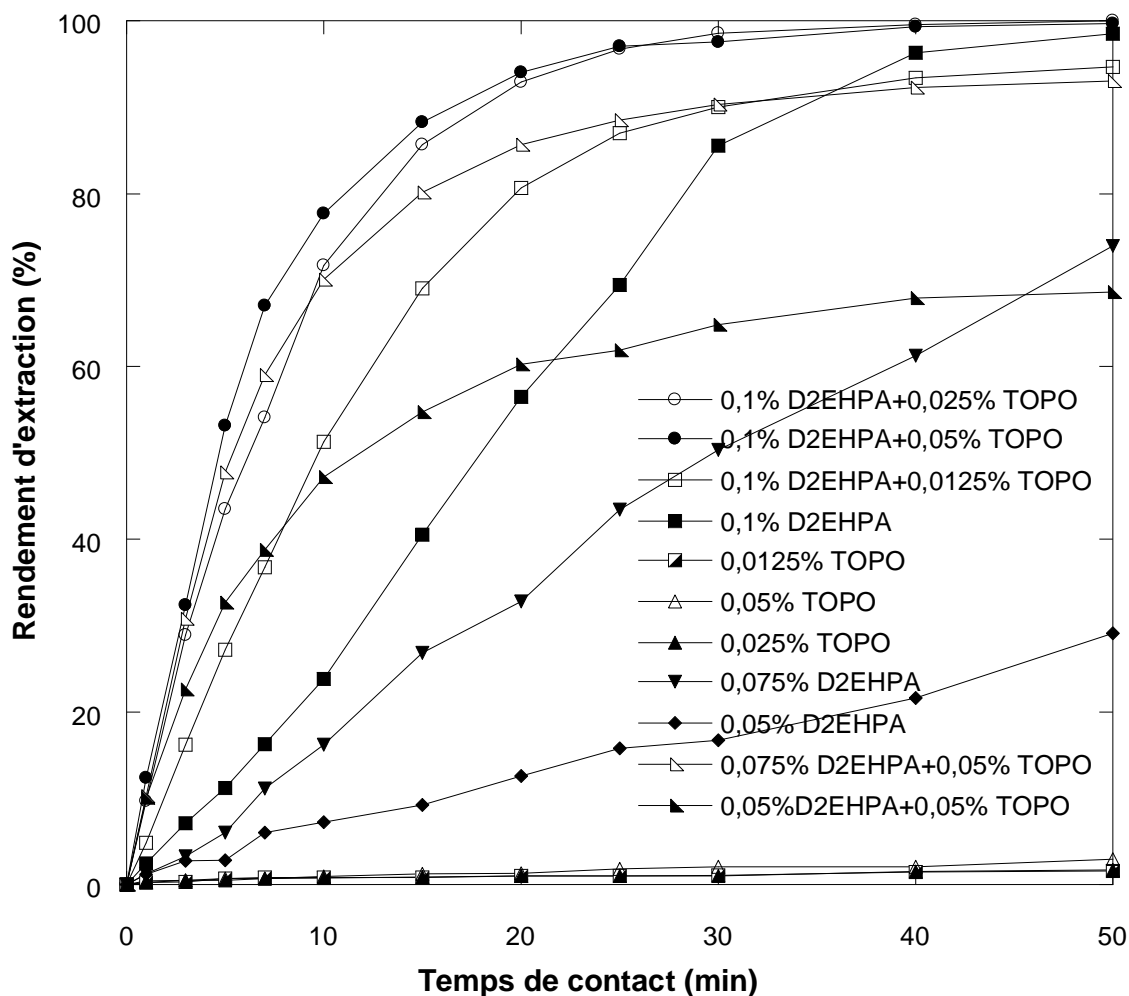


Figure III-44: Effet des extractants D2EHPA, TOPO et leur mélange sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7 (naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

En maintenant la fraction massique de D2EHPA égale à 0,1% tout en augmentant la fraction de TBP, on remarque que les rendements trouvés sur le système mixte sont beaucoup plus élevés que ceux des systèmes individuels, ce qui expliquerait que le mélange de TBP et de D2EHPA constitue un système

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

d'extraction synergique potentiel.

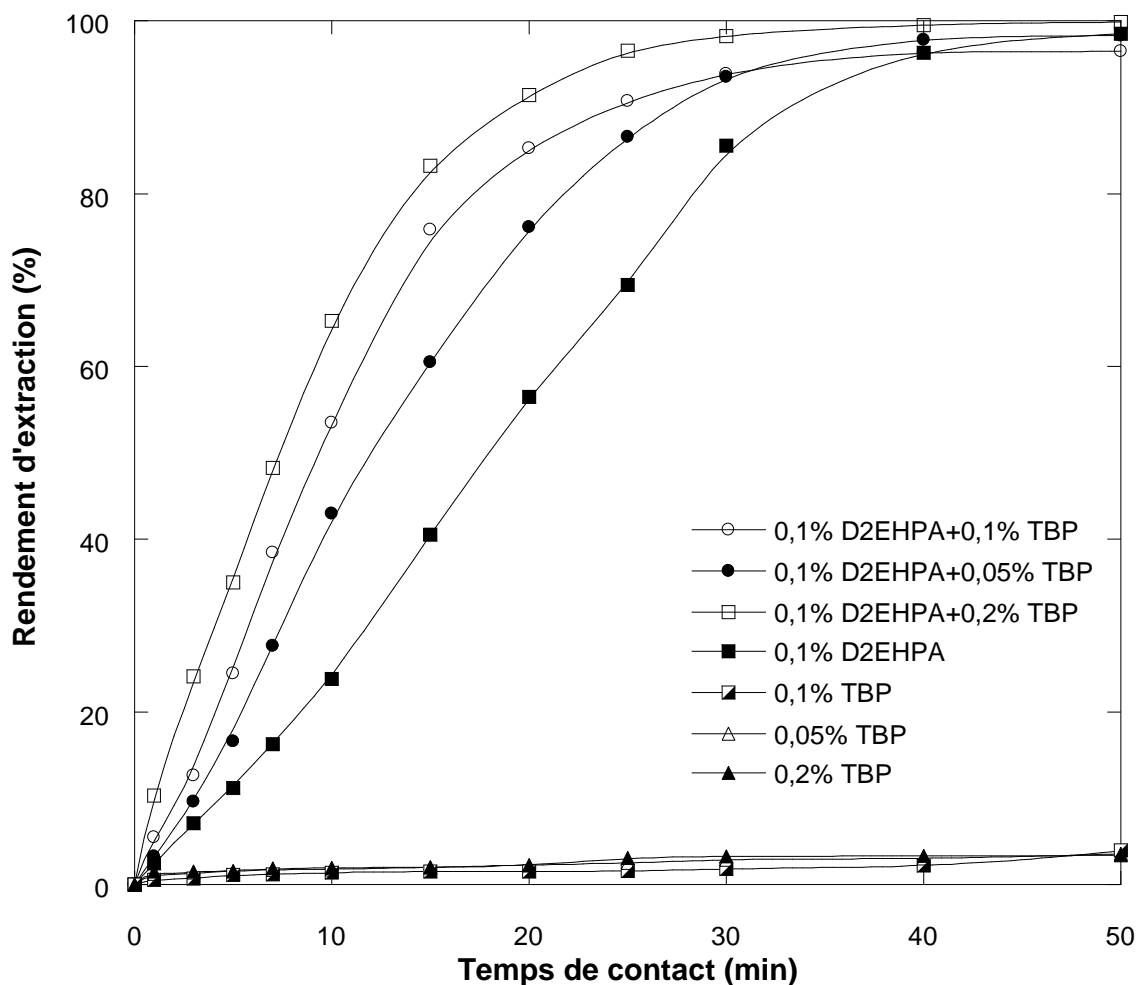


Figure III-45: Effet des extractants D2EHPA, TBP et leur mélange sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7 (naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

On a également essayé de mélanger les trois extractants, le résultat obtenu est illustré sur la Figure III-46. En utilisant le TBP ou le TOPO seuls ou leur mélange, le rendement d'extraction est toujours faible, en ajoutant une quantité de

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

D2EHPA, un effet synergique est observé.

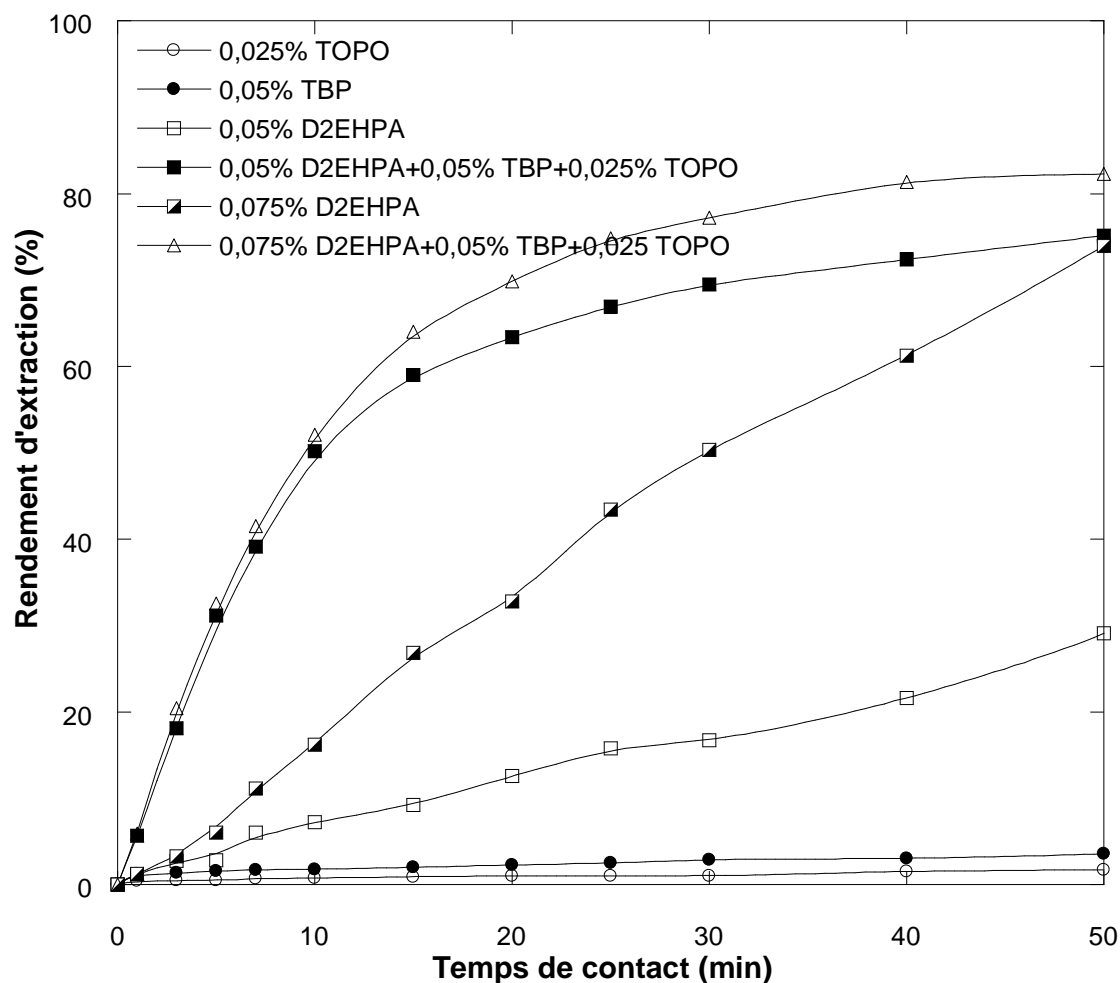


Figure III-46: Effet des extractants D2EHPA, TBP, TOPO et leur mélange sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7 (naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

Les résultats indiquent clairement que les effets synergiques du D2EHPA et du TOPO mélangés sont plus puissants que ceux de D2EHPA et de TBP, ou de D2EHPA et TOPO et TBP, pour cela il est recommandé de travailler avec le mélange D2EHPA et TOPO pour la suite de l'étude, avec des concentrations respectives de 0,1% et 0,025%.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

III.3.2.3.4 Effet du temps d'émulsification

Des expériences ont été réalisées dans le but d'examiner l'influence du temps d'émulsification sur l'extraction de Sm(III) par MLE. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-47.

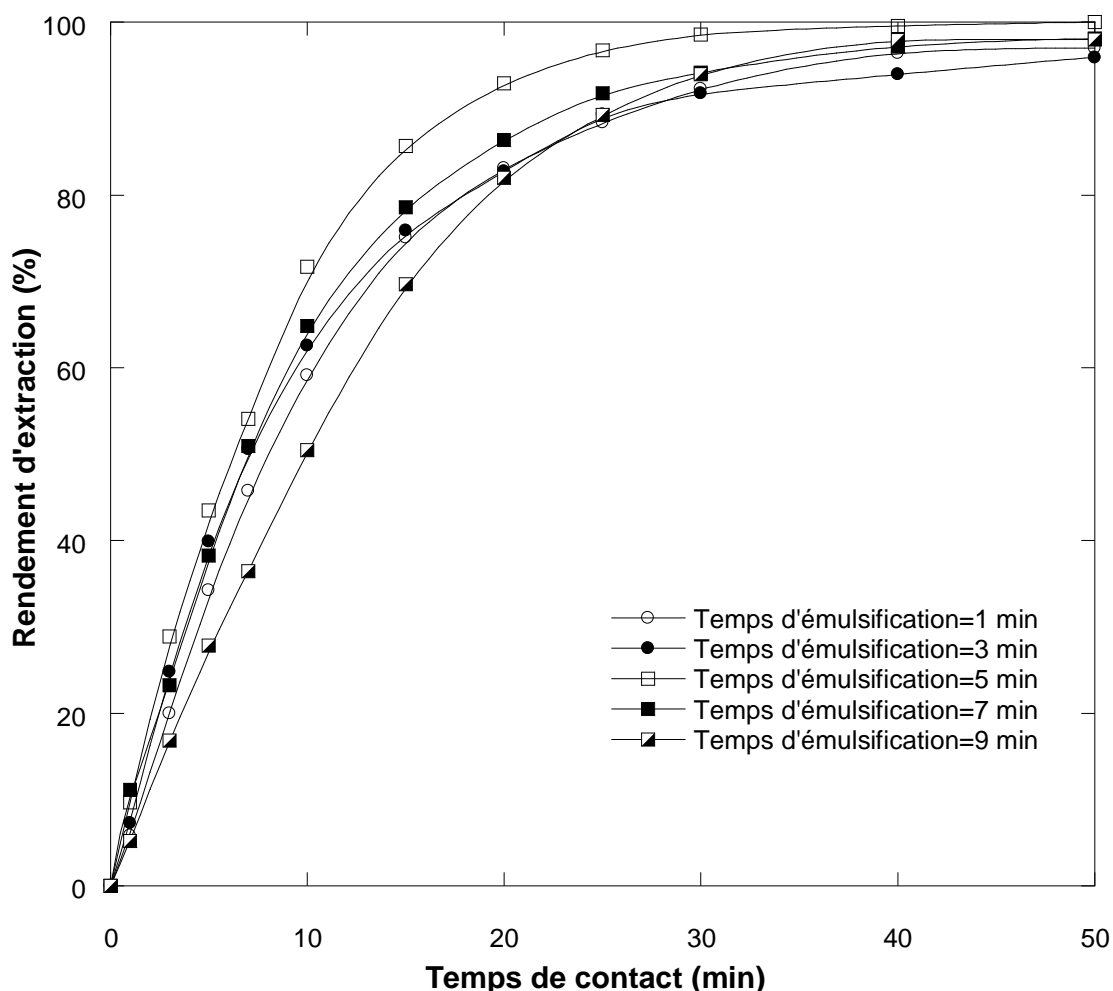


Figure III-47: Effet du temps d'émulsification sur l'extraction de samarium (100mg/L). (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7 (naturel); diluant: kérosène; température: 15 °C).

Pour un temps d'émulsification très court (1 et 3 min), la grande taille des gouttelettes internes conduit à une coalescence plus facile, ce qui réduit le transfert de matière et par conséquent ralentit la cinétique d'extraction. Une augmentation du temps d'émulsification à 5 min diminue la taille des

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

gouttelettes internes et améliore l'homogénéité de la phase dispersée, ce qui favorise l'extraction de Sm(III) et permet d'atteindre un rendement maximal.

En revanche, pour un temps d'émulsification supérieur à 5 minutes, l'extraction de Sm(III) diminue car le fort cisaillement favorise la formation d'un très grand nombre de petites gouttelettes par unité de volume et l'augmentation de la collision entre les petites gouttelettes, ce qui conduit à la rupture de l'émulsion [79,103,106,122].

III.3.2.3.5 Effet de la concentration de la phase interne

Afin d'examiner l'effet de la concentration en acide nitrique dans la phase interne sur l'extraction de samarium, nous avons varié la concentration d'acide (HNO_3) en phase interne de 0,05 à 1N, les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III-48.

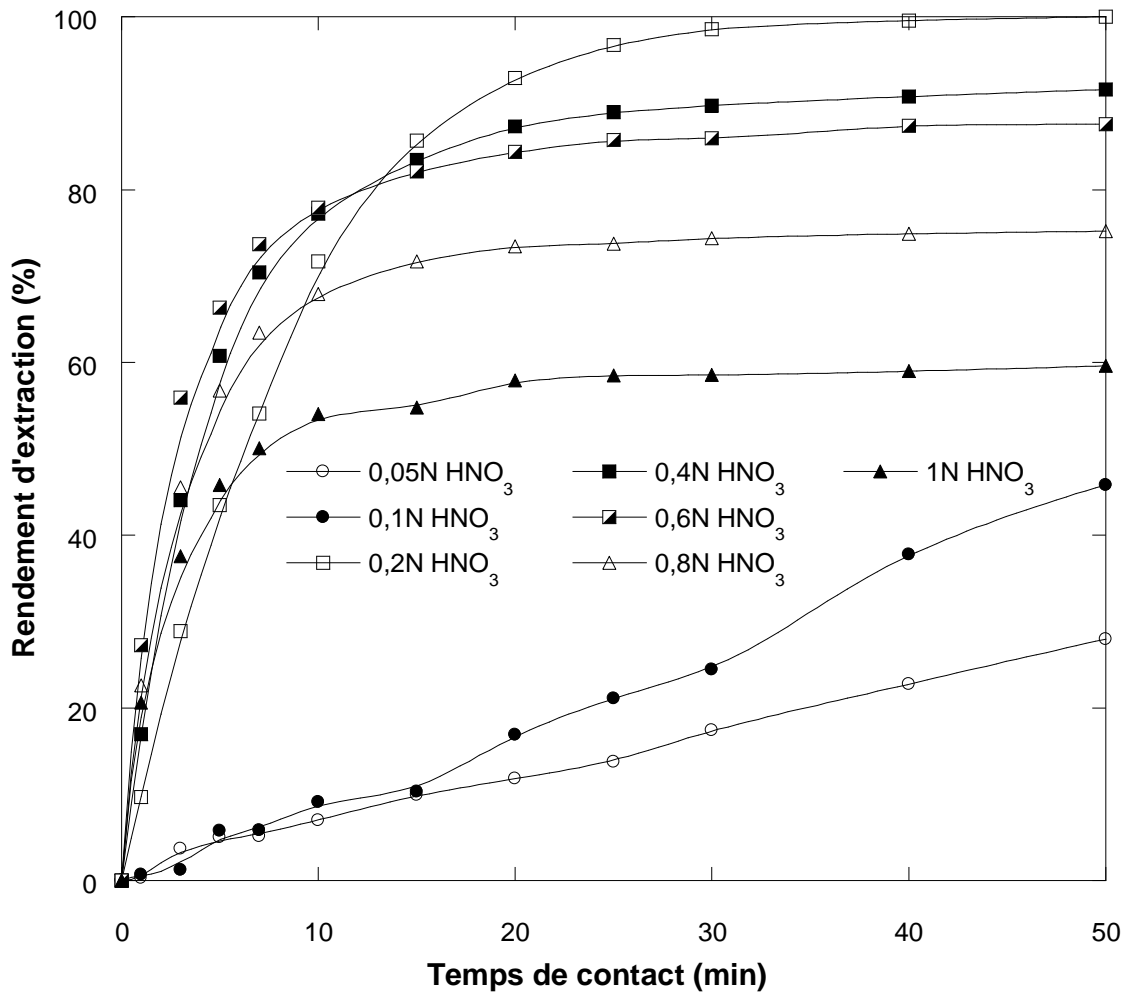
De cette figure, il est clair que l'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de HNO_3 de 0,05N jusqu'à 0,2N, puis elle diminue pour des concentrations supérieures à 0,2N.

L'augmentation de la concentration d'acide en phase interne implique une diminution du diamètre des globules de l'émulsion. Ceci conduit à une augmentation de l'aire interfaciale entre la phase externe et les globules d'émulsion et par conséquent une augmentation de l'efficacité d'extraction.

Au contraire, à des concentrations élevées en HNO_3 supérieures à 0,2N, et en tenant compte de l'effet de la concentration de l'acide nitrique sur la stabilité de l'émulsion E/H (Figure III-49), l'efficacité d'extraction du samarium diminue

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

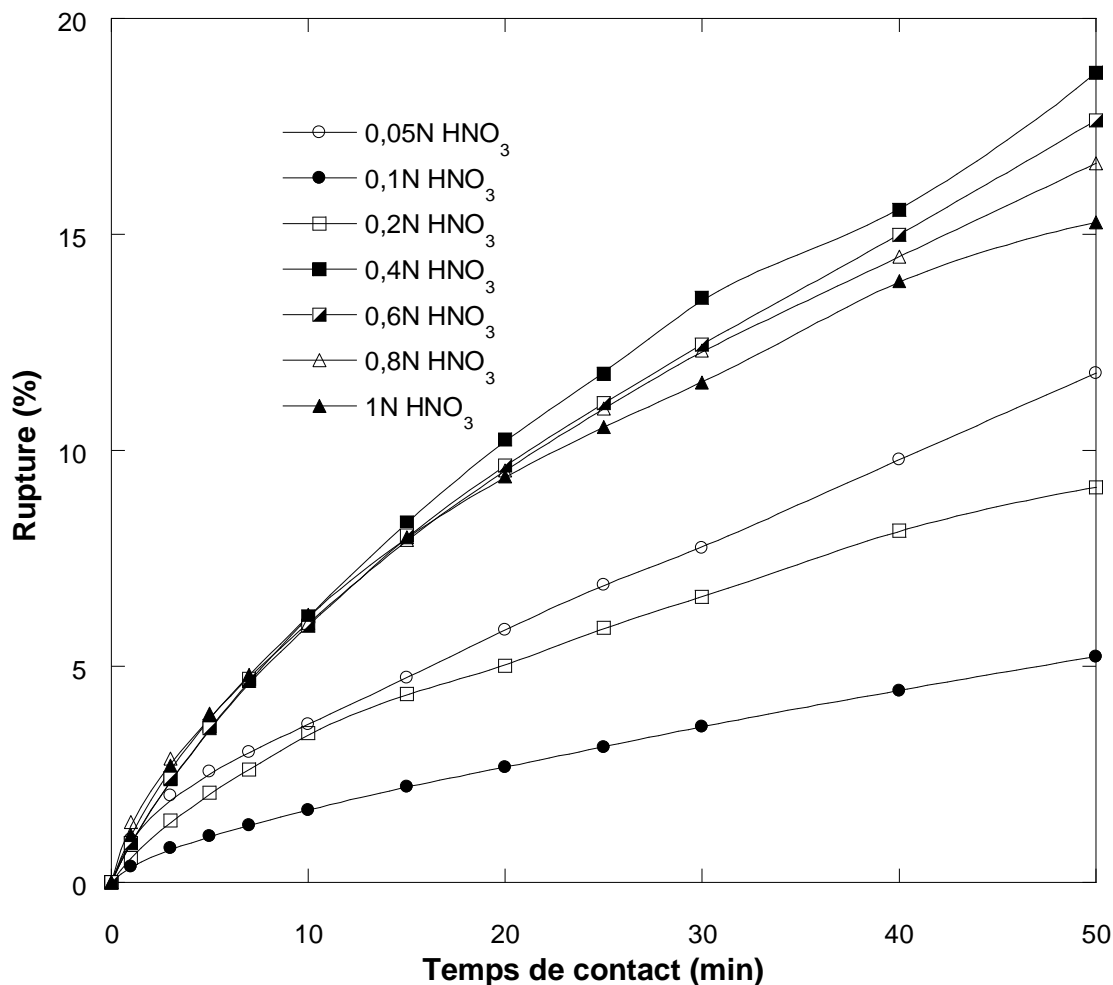
suite à la rupture de l'émulsion.



Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Figure III-48: Effet de la concentration de la phase interne HNO_3 sur l'extraction du samarium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; solution de la phase interne: (HNO_3); pH de la phase externe: 6,7(naturel); diluant: kérosène; température: 15 °C).

Figure III-49: Effet de la concentration de la phase interne HNO_3 sur la stabilité de la membrane pour l'extraction du samarium.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; solution de la phase interne: (HNO_3); diluant: kérosène; température: 15 °C).

III.3.2.3.6 Effet du type de phase interne

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

L'effet du type d'acide dans la phase interne sur l'extraction de Sm(III) est examiné en gardant sa concentration égale à 0,2N. La Figure III-50 compare les résultats obtenus.

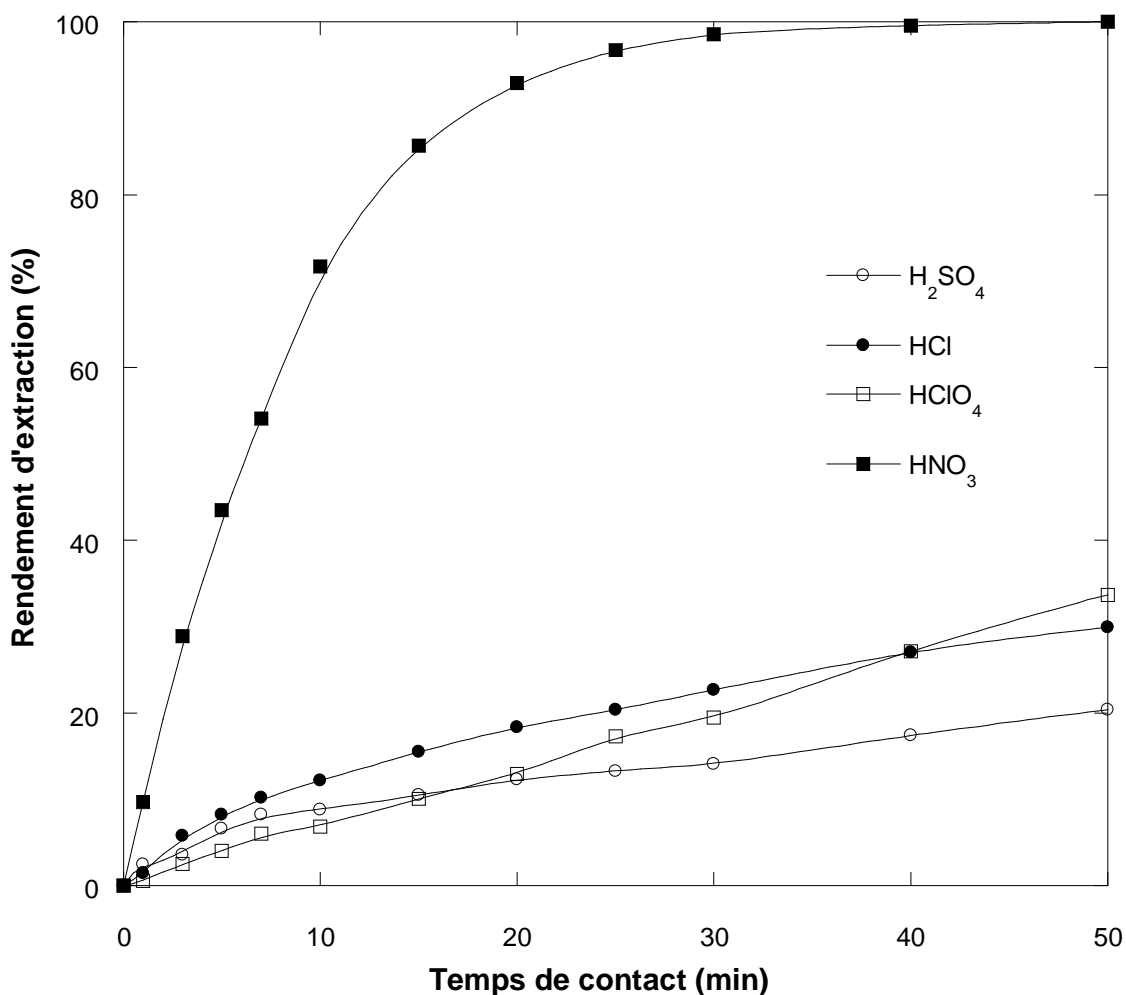


Figure III-50: Effet du type de la phase interne sur l'extraction du samarium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne: 0,2N; pH de la phase externe: 6,7(naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

Dans les essais préliminaires, une phase aqueuse interne d'acide nitrique a été utilisée mais d'autres acides ont été également testés.

En plus de l'acide nitrique, des solutions d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique et d'acide perchlorique ont aussi été utilisées pour l'extraction du samarium.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Selon la figure III-50, l'utilisation d'une solution aqueuse d'acide nitrique comme phase interne résulte en une efficacité maximale d'extraction de la terre rare. Au contraire, les rendements d'extraction obtenus en employant les trois autres acides restent proches et faibles.

Nous allons donc poursuivre notre étude en utilisant l'acide nitrique comme phase interne à une concentration de 0,2N.

III.3.2.3.7 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation améliore la dispersion des globules d'émulsion dans la phase à traiter, car une grande aire interfaciale de transfert de matière est obtenue par la formation de globules de petite taille et l'épaisseur de la membrane devient plus mince, ce qui favorise des flux élevés de transfert du soluté.

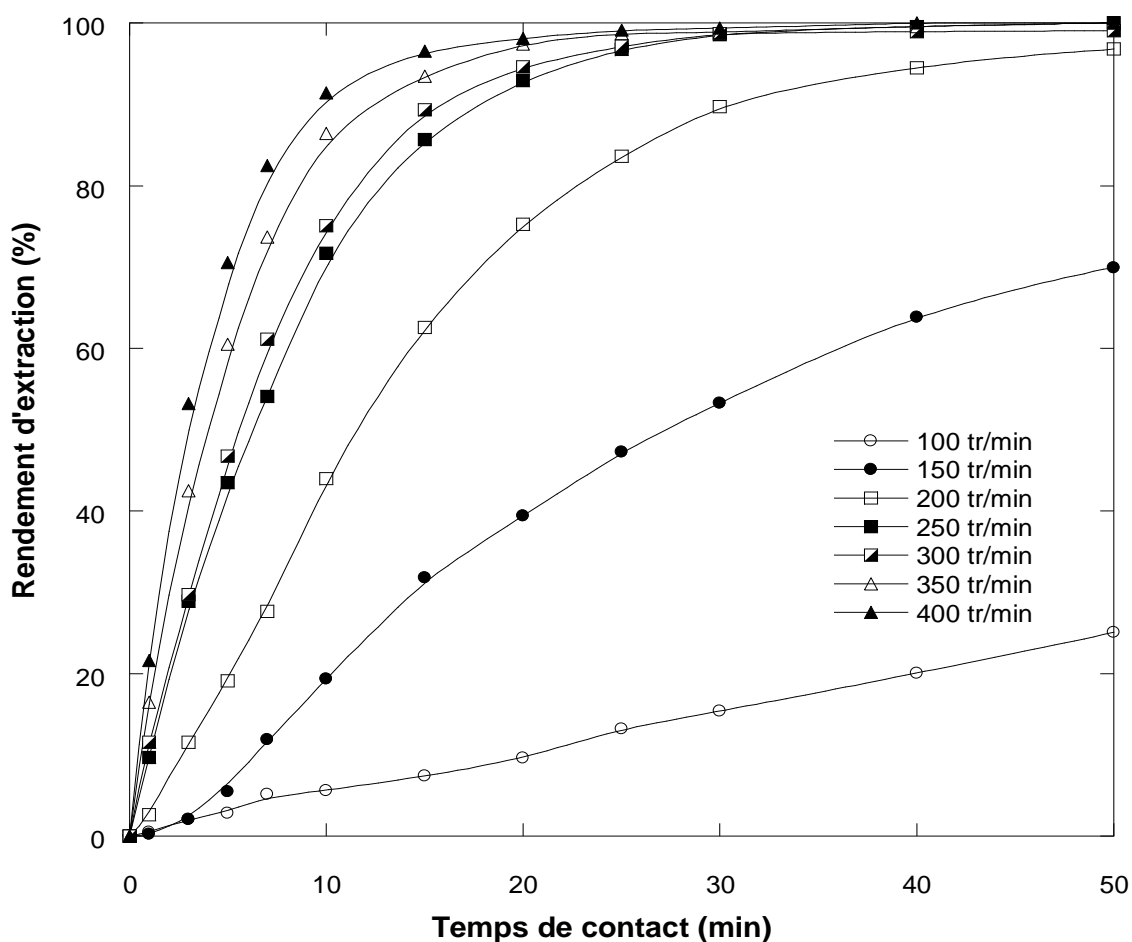


Figure III-51: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du samarium (100mg/L).
(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

de Sm(III)): 200 mL; concentration de Span80: 0,75% (en masse); concentration d'extractant: 0,125% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7(naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de Sm(III) par MLE a été étudié pour des vitesses allant de 100 à 400 tr/min et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-51.

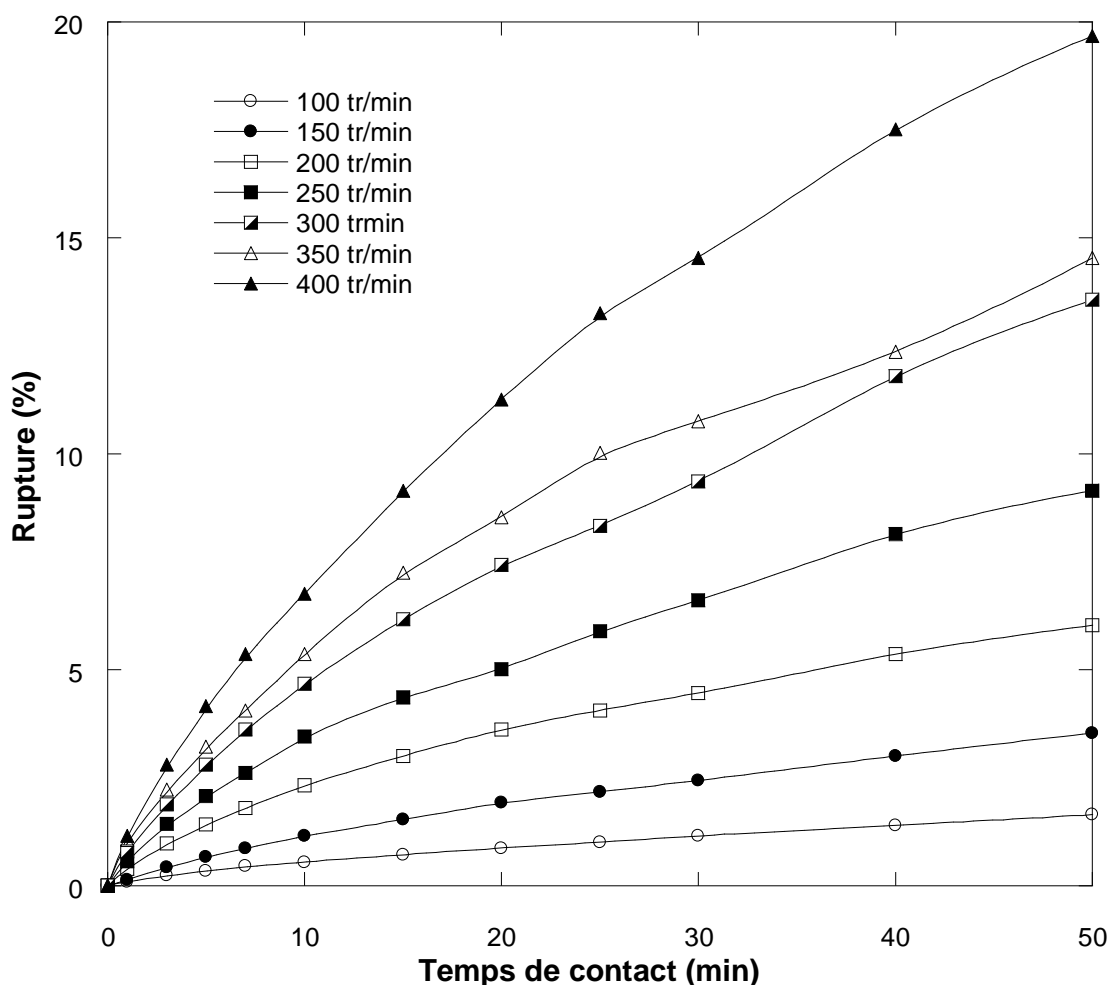


Figure III-52: Effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de la membrane pour l'extraction du samarium.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de Span80: 0,75% (en masse); concentration d'extractant: 0,125% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15°C).

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Pour une vitesse d'agitation de 100 tr/min, l'efficacité d'extraction est faible en raison de la formation de globules de grande taille impliquant une petite surface d'échange de matière, d'où un rendement limité à 25,05%.

Quand la vitesse d'agitation augmente de 100 à 250 tr/min, la taille des globules et l'épaisseur de la membrane sont réduites, ce qui favorise des flux élevés de transfert de Sm(III) vers la phase dispersée et conduit à une extraction totale du soluté. Cependant, pour des vitesses élevées dépassant les 250 tr/min, les grandes forces de cisaillement déstabilise l'émulsion comme montré sur la Figure III-52. Ceci dit, une vitesse d'agitation de 250 tr/min est retenue comme étant la vitesse d'agitation la plus appropriée pour extraire le samarium par MLE.

III.3.2.3.8 Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique

Le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique est un paramètre important pour l'obtention des émulsions E/H stables, un choix judicieux de ce paramètre permet d'éviter d'innombrables de problèmes qui peuvent avoir lieu à l'exemple de l'inversion de l'émulsion et la différence de viscosité. A cet effet, une étude est réalisée on faisant varier ce rapport volumique de 1/2 à 2/1 et les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III-53. Il est constaté qu'une efficacité maximale d'extraction de Sm(III) est obtenue pour un rapport de 1. Une distribution homogène, uniforme et appropriée des gouttelettes internes dans l'émulsion E/H améliore la perméation du soluté et

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

donc le flux de transfert de matière.

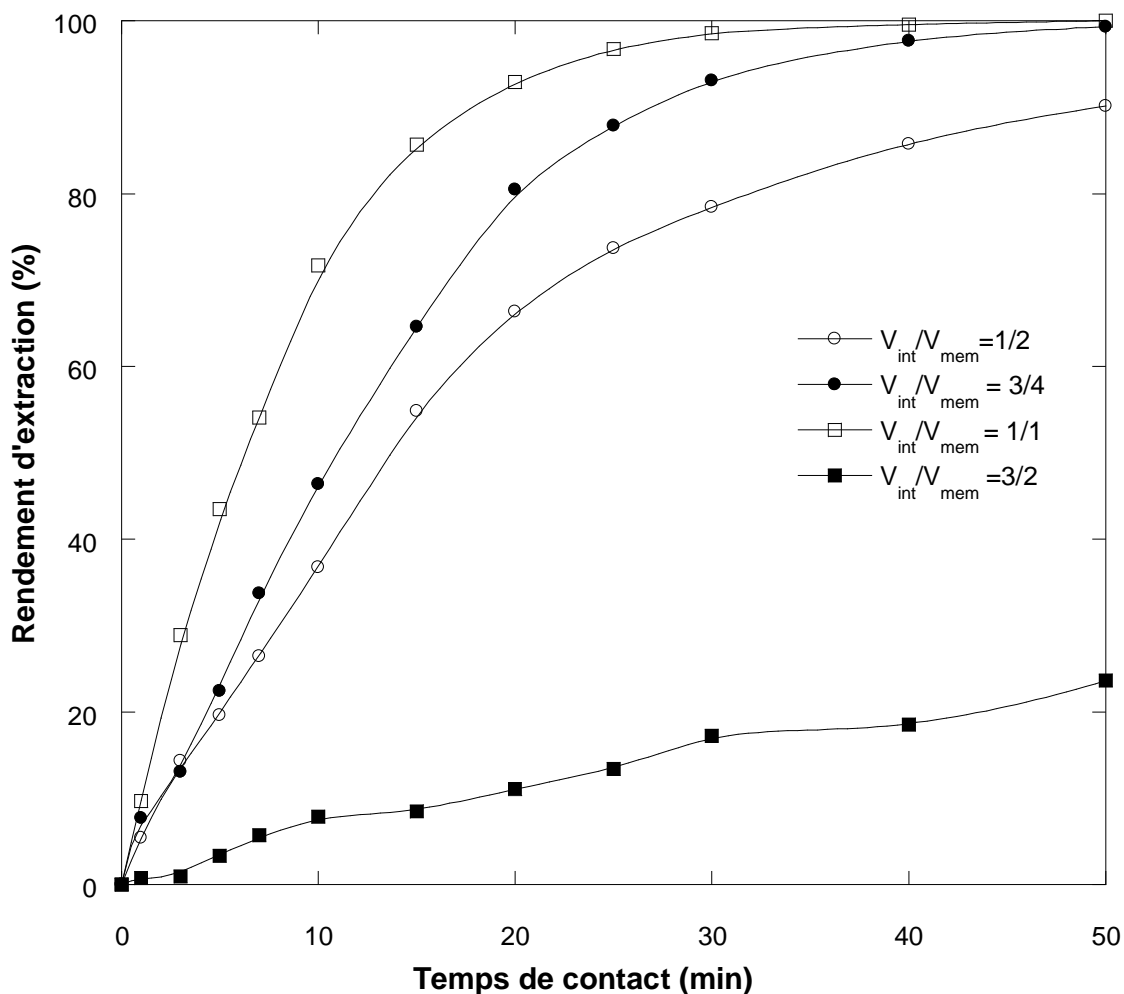


Figure III-53: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane sur l'extraction du samarium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO_3): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7(naturel); diluant: kérosène; température: 15 °C).

Deux explications justifieraient l'observation de cet optimum. D'une part, de faibles rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique inférieurs à 1/1 signifieraient qu'une faible quantité d'agent de piégeage est disponible pour extraire les ions de Sm(III), d'où un faible rendement d'extraction. D'autres parts, une augmentation de la fraction volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique à des valeurs supérieures à 1/1 devrait diminuer la cinétique et l'efficacité d'extraction suite à l'augmentation du diamètre des

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

gouttelettes qui diminue l'aire interfaciale entre l'émulsion et la phase d'alimentation [91,101]. De plus, le volume de la membrane ne serait pas suffisant pour contenir toute la phase interne de réception [123].

Il est cependant à noter que pour un rapport volumique de (2/1) et après quelques minutes de dispersion, on observe une inversion de la double émulsion E/H/E en une simple émulsion E/H.

L'efficacité maximale d'extraction est donc obtenue pour un rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 1/1, ce rapport est sélectionné comme le meilleur rapport volumique de la phase interne sur la phase organique.

III.3.2.3.9 Effet du rapport de traitement (émulsion/ phase externe)

L'effet du rapport volumique de l'émulsion sur la phase aqueuse externe sur le rendement d'extraction du samarium par MLE est présenté sur la Figure III-54. Ce rapport a été varié entre 5/200 et 60/200. L'efficacité d'extraction augmente de 44,52% à 100 % avec l'augmentation du rapport de traitement de 5/200 à 20/200. Ensuite, une légère augmentation de la cinétique d'extraction est notée pour des rapports supérieurs à 20/200. Ceci pourrait être dû à l'augmentation du nombre de globules d'émulsion disponibles par unité de volume de la phase externe [123-125], ce qui conduit à une grande surface de contact entre la phase aqueuse et les globules de l'émulsion entraînant un meilleur transfert du soluté vers la phase organique et réduisant ainsi la concentration de Sm(III) en phase externe.

D'un point de vue économique, un petit rapport volumique est favorable pour avoir une meilleure capacité de l'émulsion par unité de volume de la phase externe [103].

Pour cela, un rapport de traitement de 20/200 est choisi pour la suite de l'étude.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

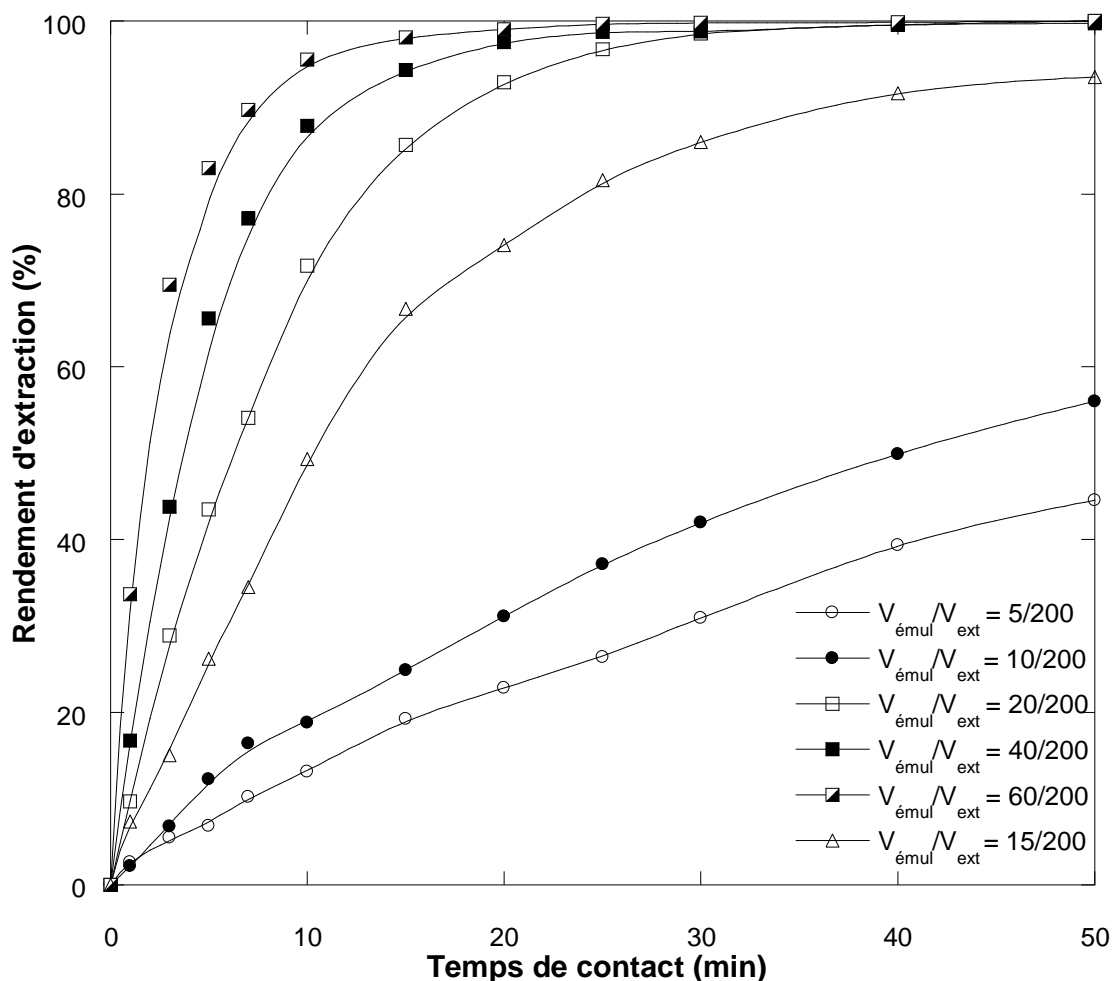


Figure III-54: Effet du rapport de traitement sur l'extraction de samarium (100mg/L). (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7(naturel); diluant: kérosène; température: 15 °C).

III.3.2.3.10 Effet des diluants

Il est connu que le diluant organique influe sur la performance d'extraction par MLE. Afin d'étudier l'effet du diluant organique sur la performance du système de MLE, des essais d'extraction sont réalisés en utilisant le n-hexane, le n-heptane, le xylène, le trichloréthylène et le kérosène. Les résultats sont présentés sur la Figure III-55, la Figure III-56 représente quant à elle l'effet du diluant sur la stabilité de la membrane. De ces deux figures. Il est évident que le kérosène est le meilleur choix de diluant. D'une part, l'efficacité d'extraction de Sm(III) avec une émulsion E/H préparée en utilisant le kérosène est optimale et,

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

d'autre part, cette émulsion est beaucoup plus stable que celle produite en employant les autres diluants. Ainsi, le kérosène est le choix le plus approprié en tant que diluant pour l'extraction du samarium.

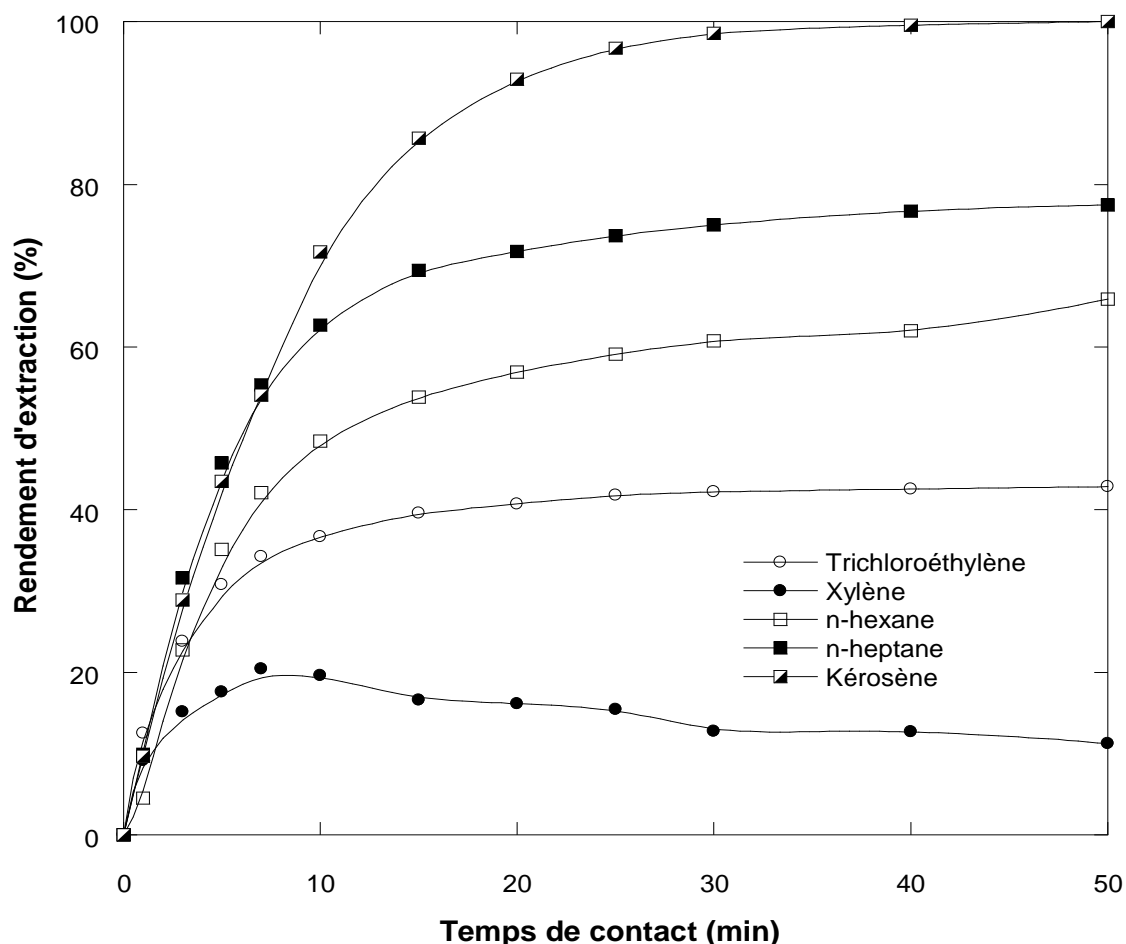


Figure III-55: Effet du type de diluant sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7(naturel); température: 15 °C).

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

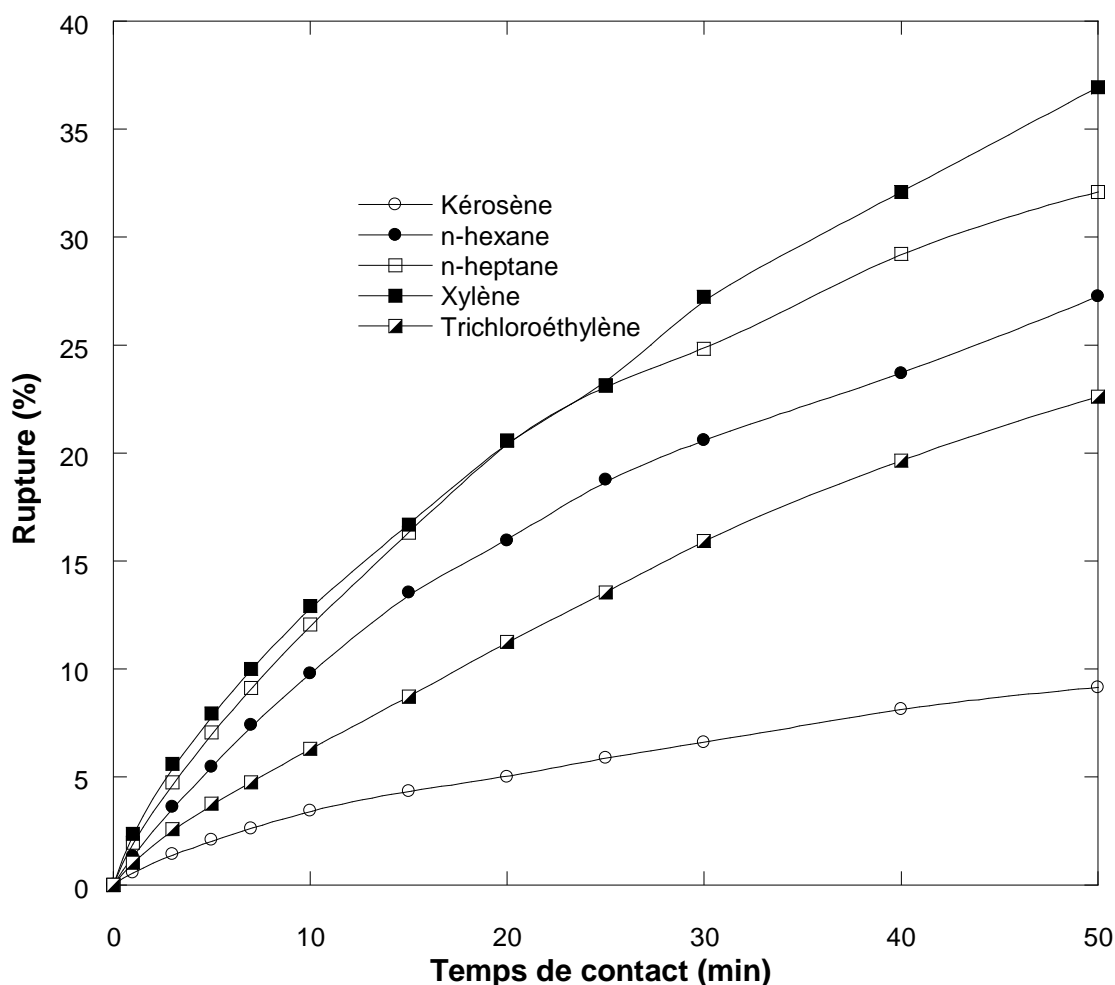


Figure III-56: Effet du type de diluant sur la stabilité de la membrane pour l'extraction du samarium.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (eau distillée): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO_3): 0,2N; température: 15°C).

III.3.2.3.11 Effet de la concentration initiale du samarium

L'extraction de Sm(III) a été réalisée dans des conditions opératoires préalablement optimisées. La concentration de Sm(III) était de 100 mg/L.

D'ailleurs, pour examiner l'influence de la concentration initiale du samarium dans la phase externe sur l'efficacité d'extraction, les concentrations en Sm(III) ont été variées de 25 à 400 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

Figure

III-57.

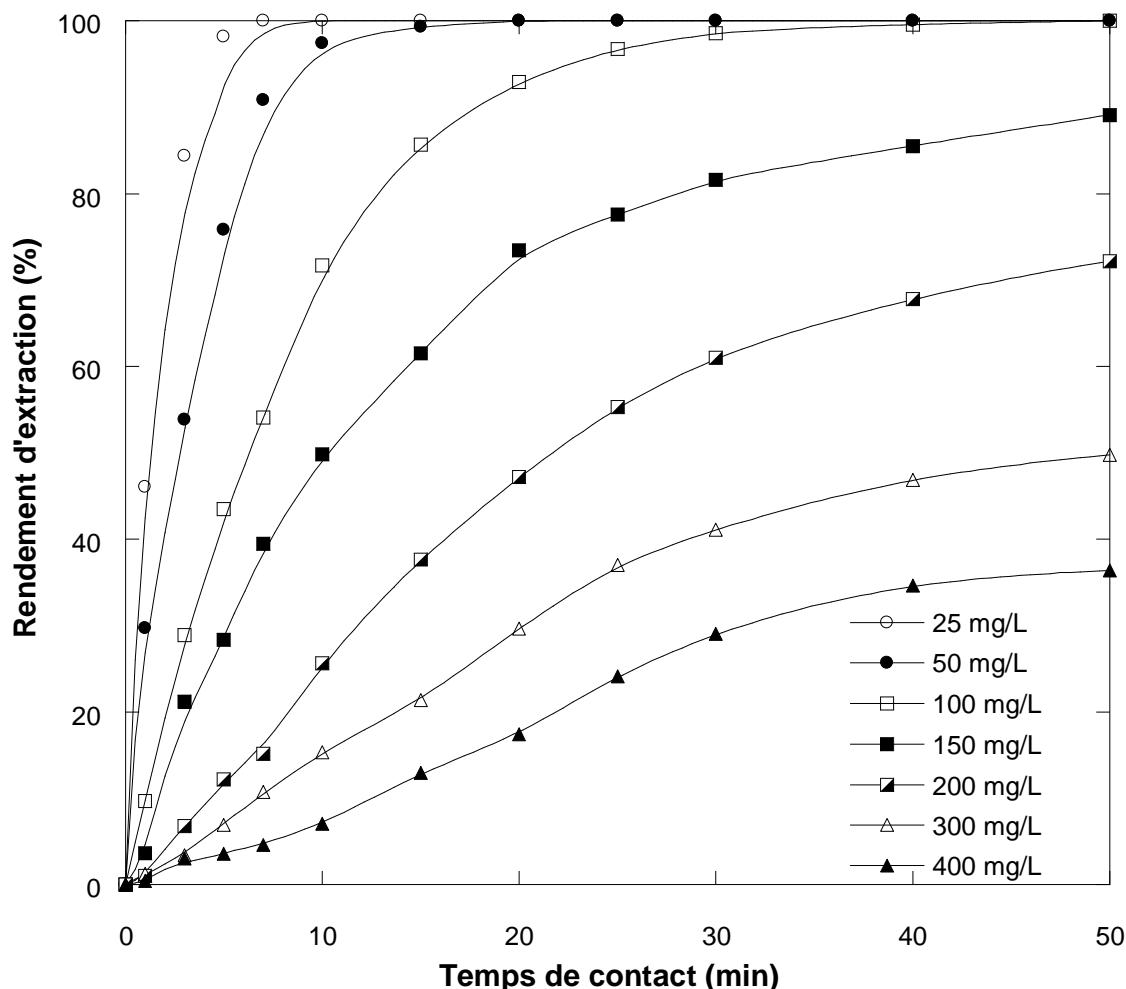


Figure III-57: Effet de la concentration initiale de samarium sur l'extraction par MLE.
 (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7(naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

Ces résultats montrent que le rendement d'extraction de Sm(III) augmente avec la diminution de la concentration initiale de 100 à 25 mg/L en phase externe.

Pour des concentrations croissantes comprises entre 100 et 400 mg/L, l'efficacité d'extraction diminue. Cette diminution est due à la saturation des gouttelettes de la phase interne par le samarium. Lorsque la concentration du soluté est élevée, le complexe [extractant-samarium] doit diffuser à travers la phase membrane vers la phase aqueuse interne où il est libéré [126], ce qui indique que la résistance au transfert de matière dans les globules de l'émulsion

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

est importante. Il est aussi important de noter que le temps nécessaire pour l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration du soluté.

III.3.2.3.12 Effet de pH

Afin d'étudier l'effet du pH initial de la phase externe sur l'efficacité d'extraction du samarium par MLE, des expériences sont réalisées pour différentes valeurs du pH, comme indiqué sur la Figure III-58.

La cinétique et le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH. L'extraction est bien plus lente pour un pH supérieur au pH naturel soit à une valeur de 7. La force motrice pour le transfert de Sm^{3+} par MLE est principalement la différence en concentration de H^+ entre la phase externe et la phase interne. Ainsi, lorsque le pH augmente de 2 à 6,7 ; la différence de concentration en H^+ entre la phase externe et la phase interne devient plus grande, ce qui facilite le transfert de samarium.

On constate que le maximum d'extraction est obtenu à un pH initial égal à 6,7 (pH Naturel). Pour des solutions aqueuses en Sm(III) plus acides, la capacité d'extraction diminue relativement en raison d'une possible compétition entre les protons H^+ du milieu et les cations Sm^{3+} . Autrement dit, l'échange cationique est plus difficile lorsque l'acidité augmente. Ainsi, le pH de 6,7 (naturel) a été choisi comme pH optimal pour l'extraction samarium.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

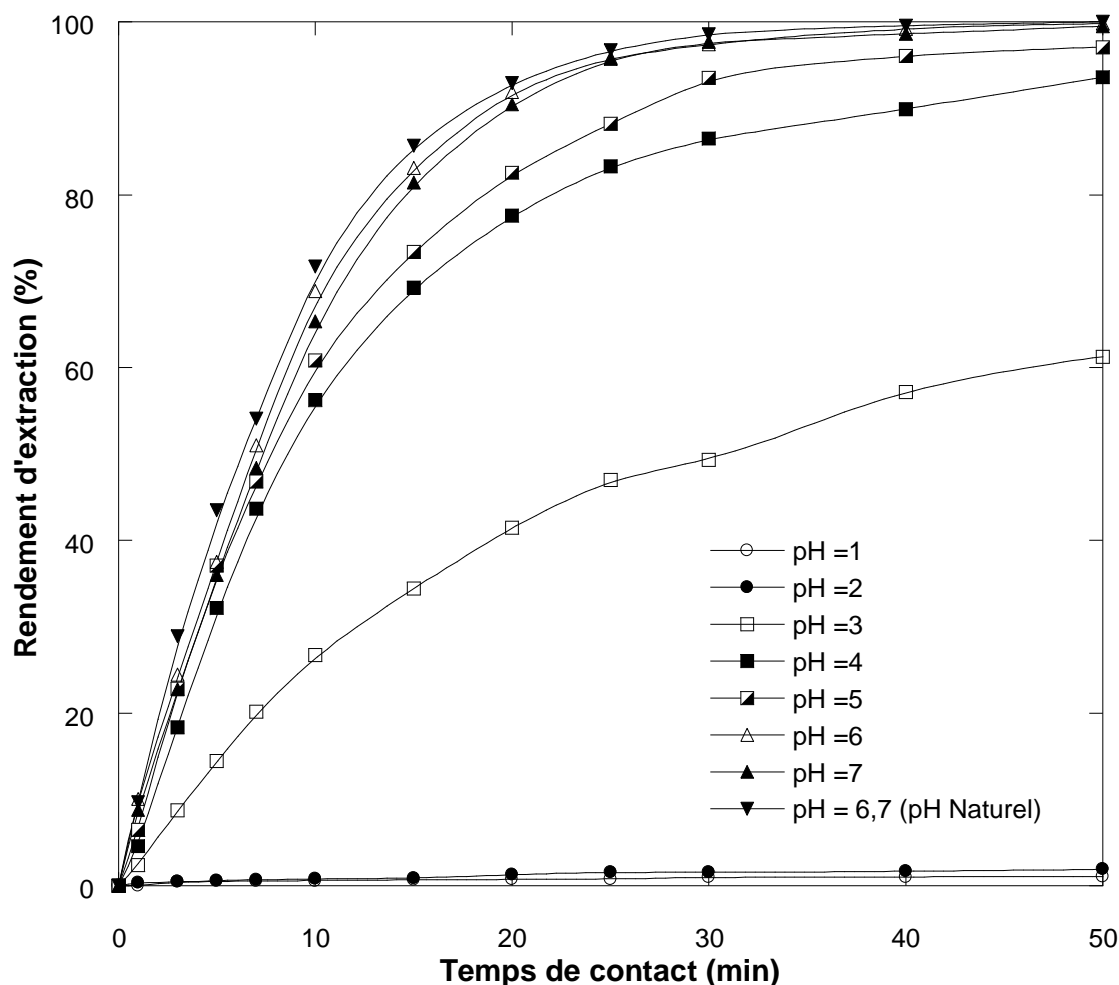


Figure III-58: Effet de pH de la phase externe sur l'extraction du samarium (100mg/L).

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; température: 15°C).

III.3.2.3.13 Effet des sels

Pour examiner l'effet de sel sur l'extraction de Sm(III), les solutions aqueuses de la phase externe dans les mêmes conditions mentionnées précédemment ont été préparées à différentes concentrations en chlorure de sodium, sulfate de sodium et nitrate de potassium. Les concentrations en NaCl, Na₂SO₄ et KNO₃ ont été variées de 0 à 30 g/L et les résultats obtenus sont illustrés sur les Figures III-59,

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

III-60,

III-61.

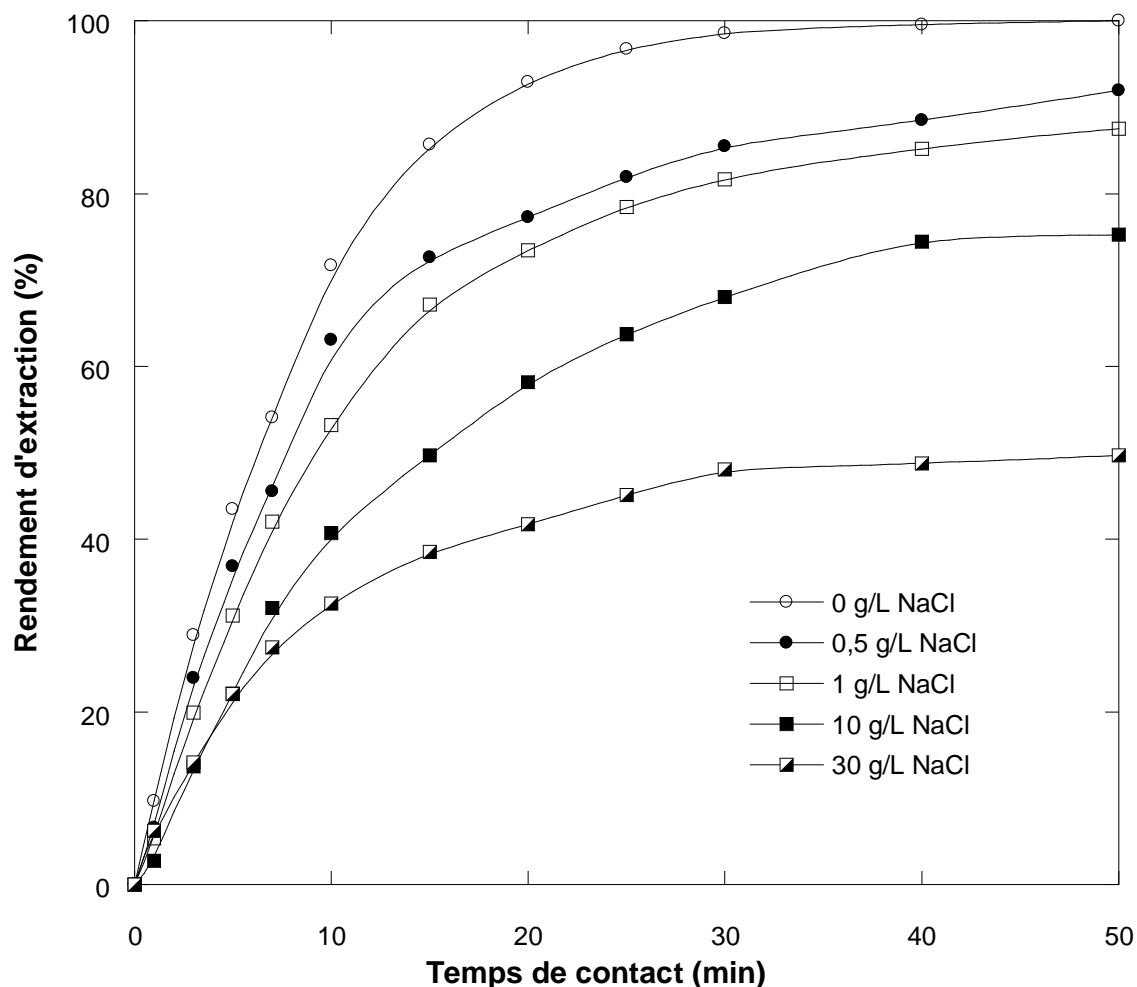


Figure III-59: Effet de l'ajout de sel NaCl sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L) par MLE.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7(naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

On remarque que lorsque la concentration en sels dans la phase externe augmente, la cinétique ralentit et le rendement d'extraction du samarium

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

diminue.

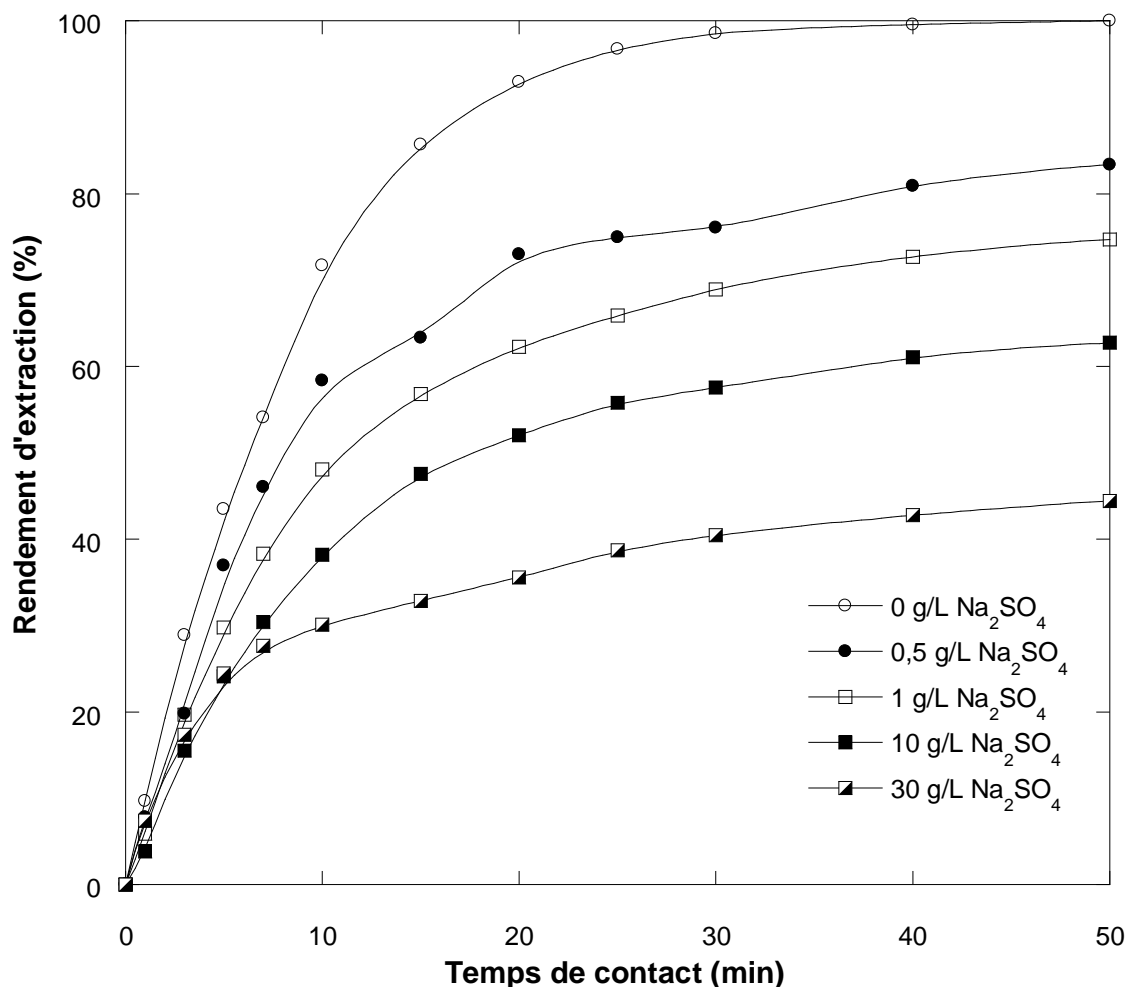


Figure III-60: Effet de l'ajout de sel sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L) par MLE.
 (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO_3): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7(naturel); diluant: kérosène; température: 15°C).

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

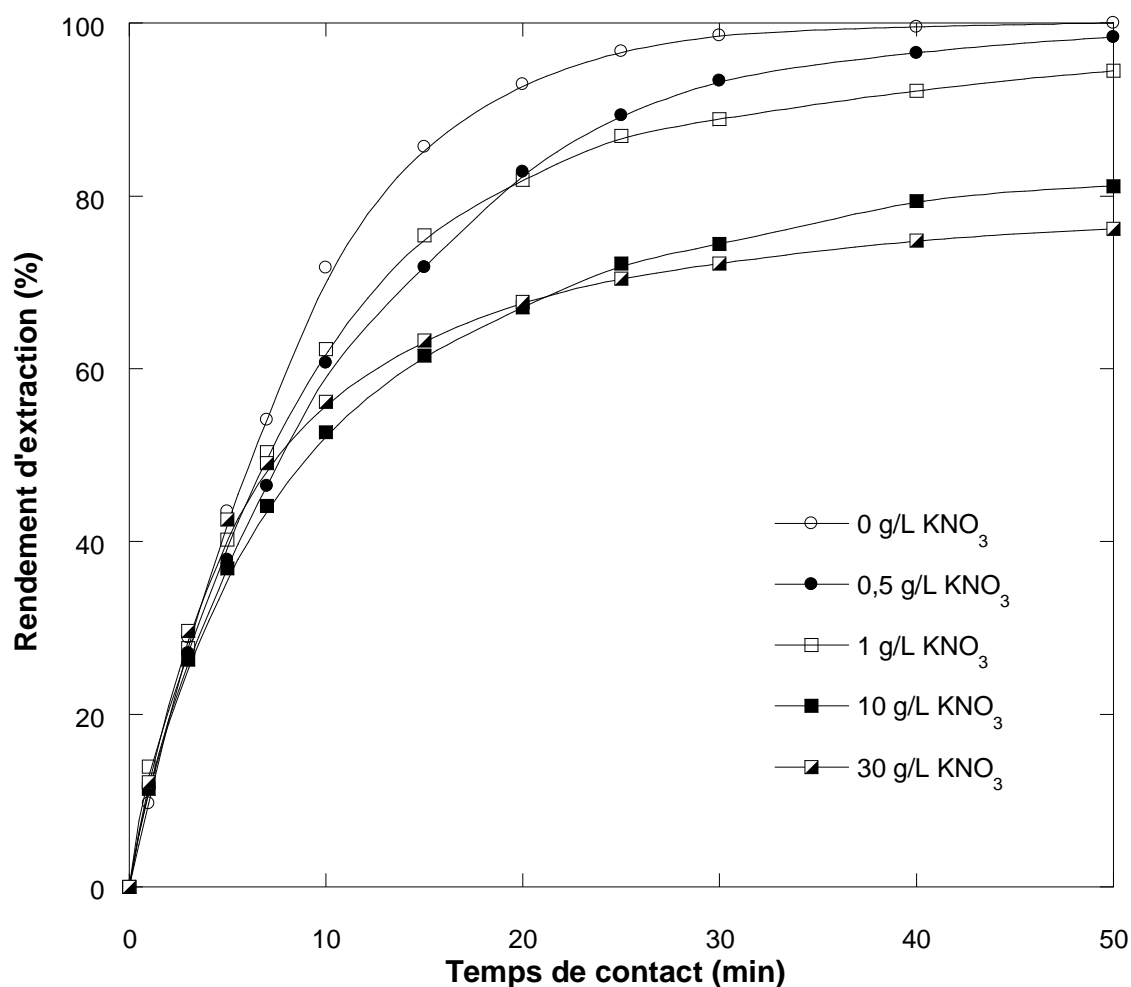


Figure III-61: Effet de l'ajout de sel KNO₃ sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L) par MLE.

(Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Sm(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; pH de la phase externe: 6,7(naturel); diluant: kérosène; température: 15 °C).

III.3.2.3.14 Effet de la température

Afin d'évaluer l'effet de la température sur le rendement d'extraction du samarium, des expériences ont été conduites sous différentes températures

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

allant de 5°C à 65°C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-62.

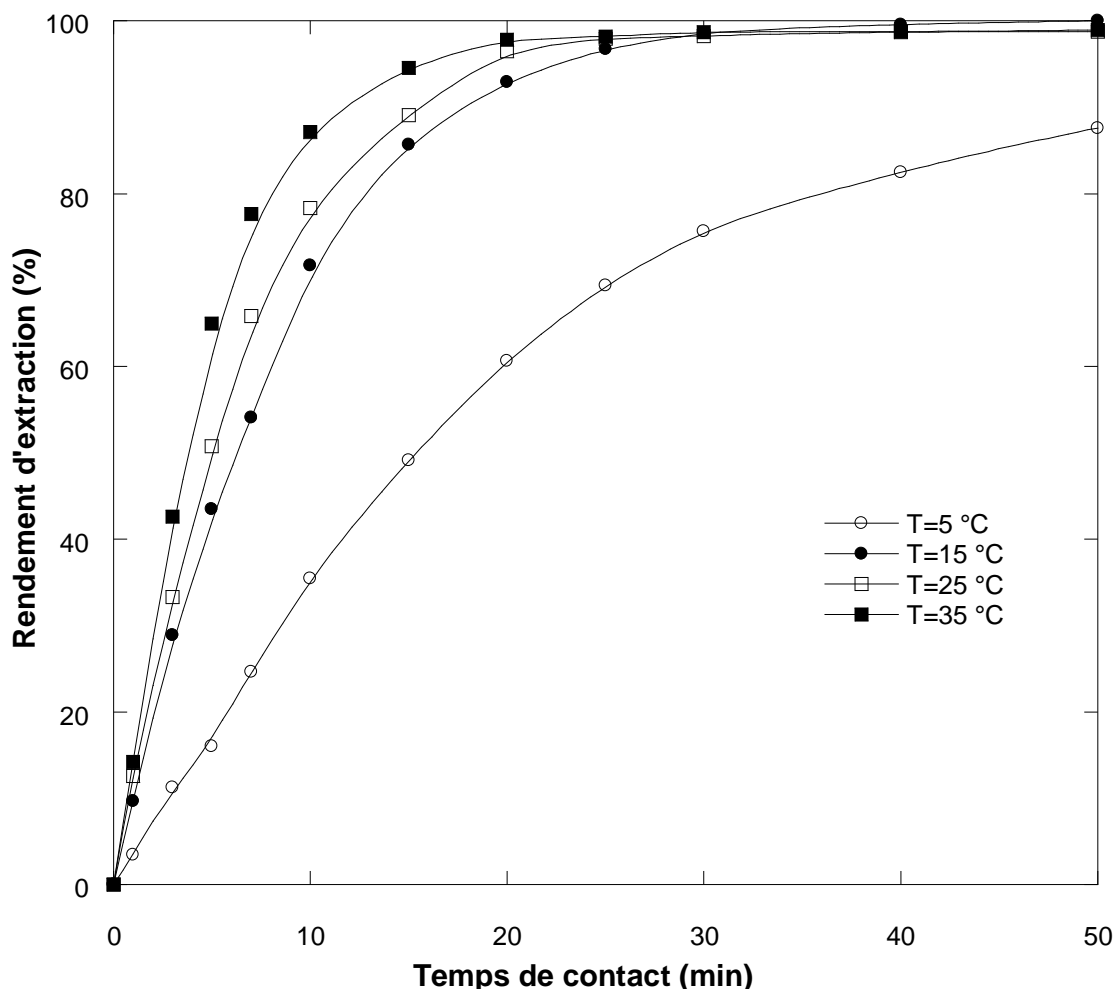


Figure III-62: Effet de la température sur l'extraction de Sm(III) (100mg/L) par MLE.
 (Conditions expérimentales - volume de l'émulsion: 20 mL; volume de la phase externe (solution de Dy(III)): 200 mL; concentration de l'extractant: 0,125% (en masse); concentration de Span80: 0,75% (en masse); temps d'émulsification: 5 min; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1/1; vitesse d'agitation: 250 tr/min; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; concentration de la phase interne (HNO₃): 0,2N; diluant: kérosène; pH de la phase externe: 6,7(naturel)).

Cette figure montre que l'élévation de la température de 5°C à 35°C améliore le rendement et la cinétique d'extraction de Sm(III).

Cependant, une augmentation de la température au-delà de 35°C provoque la séparation de l'émulsion en deux phases (interne et membrane).

Par conséquent, la température optimale pour l'extraction de Sm(III) par MLE a été choisie à 15°C.

*Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.***III.4 Conclusion**

L'objectif de ce travail de thèse de doctorat a été d'étudier la possibilité d'extraction des terres rares ainsi que leur concentration dans une phase aqueuse de petit volume par la membrane liquide émulsionnée.

L'extraction des terres rares est influencée par plusieurs facteurs, l'optimisation de ces facteurs donne un rendement d'extraction de l'ordre de 100%. Les effets des facteurs d'influence ont été étudiés et tous les paramètres correspondant au meilleur rendement ont été déterminés.

Les résultats obtenus ont démontré qu'une efficacité maximale pour l'extraction de cérium par une émulsion eau dans l'huile peut être atteinte dans des conditions opératoires optimisées. Ces conditions comprennent une concentration en span80 de 3% en masse, une concentration d'extractant de type D2EHPA de 0,4% en masse, l'emploi du kérosène comme diluant, un volume d'émulsion de 20 mL pour un volume de la phase externe de 250 mL, une concentration de la phase interne HNO₃ de 0,2N, une vitesse d'agitation de l'ordre de 200 tr/min, un temps d'émulsification de 5 min pour une vitesse d'émulsification de 20000 tr/min, un rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 1/1 et enfin une température de 22,6°C.

Par ailleurs, l'effet synergique est un phénomène important dans l'extraction. L'extraction synergique de dysprosium par D2EHPA ou CYANEX 272 combinée à d'autres agents d'extraction tels que L'acide naphénique, L'acide oléique, L'acide linoléique, TOPO, TBP, etc, a été étudiée. Par conséquent, l'extraction synergique de Dy(III) par un mélange de D2EHPA et CYANEX 272 a été réalisée sous des conditions opératoires préalablement optimisées. Ces conditions comprennent une concentration en span80 de 0,75% en masse, une concentration massique totale du mélange d'extractants D2EHPA et CYANEX 272 de 0,7%, l'utilisation du kérosène comme diluant, un volume d'émulsion de 20 mL, un volume de la phase externe de 200 mL, une concentration de la phase interne HNO₃ de 0,2N, une vitesse d'agitation de 250 tr/min, un temps d'émulsification de 5 min pour vitesse d'émulsification de 20000 tr/min, un rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 1/1, et ceci est réalisé sous une température de 15°C.

Extraction des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium par MLE.

L'extraction de samarium d'une solution aqueuse de nitrate avec l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA), Trioctylphosphinie oxide (TOPO) et leur mélange a été étudiée. Différents paramètres ayant une incidence sur le processus d'extraction par MLE, notamment le pH de la phase aqueuse externe, la concentration en extractant, La concentration en agent tensioactif span80, le type de diluant, le rapport volumique de l'émulsion sur de la phase externe ; la concentration de la phase interne HNO₃, la vitesse d'agitation, le temps d'émulsification, la vitesse d'émulsification et le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique et la température ont été étudiés. Diverses observations ont été enregistrées. D'abord, le bon fonctionnement du système émulsionné dépend du pH de la phase d'alimentation, une extraction efficace est enregistrée à pH naturel. Ensuite, l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration d'extractant, ce résultat est dû à la disponibilité d'une quantité supérieure d'extractant pour complexer le cation présent en phase aqueuse et sa quantité ne dépasse pas 1,3% en masse. Par ailleurs, une faible teneur ou un excès en surfactant (tensioactif) dans la membrane conduit à une diminution de l'efficacité d'extraction. Enfin, l'augmentation de la vitesse d'agitation correspond à l'augmentation de la surface de transfert de masse. Cependant une augmentation excessive (au-delà de la vitesse optimale) réduit l'efficacité d'extraction suite à la rupture de l'émulsion.

Conclusion générale

Conclusion générale

IV. Conclusion générale

Cette thèse a pour objectif d'étudier une technique d'extraction avancée pour l'extraction et la concentration des terres rares : Cérium, dysprosium et samarium. La technique d'extraction par membrane liquide émulsionnée est une technique très fiable et capable d'extraire et de concentrer les ions de terres rares ciblés avec une efficacité maximale et une cinétique rapide.

L'optimisation du dosage des ions en question a été faite par complexométrie-visible par l'arsenazo. Plusieurs paramètres ont été optimisés séparément pour chaque terre rare.

Ainsi, des rendements d'extraction de 100%, 97,45% et 100% ont été obtenus respectivement pour le cérium, dysprosium et samarium.

Les résultats de l'étude de l'extraction de cérium contenu dans une solution aqueuse par membrane liquide émulsionnée montrent que les conditions opératoires optimales pour la préparation d'une émulsion E/H très stable sont : une concentration de Span80 de 3% (en masse), une concentration de D2EHPA de 0,4% (en masse), un temps d'émulsification de 5 minutes, une vitesse d'agitation de 200 tr/min, une concentration de la phase interne (HNO_3) de 0,2N, une température de 22,6°C et de kérosène comme diluant.

Une émulsion E/H méta stable composée de : une concentration de Span80 de 0,75% (en masse), une concentration d'extractant de 0,7% (en masse) (mélange de 60% de CYANEX 272 et 40% de D2EHPA), un temps d'émulsification de 5 minutes, une vitesse d'agitation de 250 tr/min, une concentration de la phase interne (HNO_3) de 0,2N, une température de 15°C et de kérosène comme diluant est préparée pour l'extraction de dysprosium des solutions aqueuses par membrane liquide émulsionnée.

Dans le but d'extraire le samarium par MLE, une émulsion E/H formée de Span80 comme tensioactif, mélange de D2EHPA et de TOPO comme extractant, du kérosène comme diluant et d'une phase aqueuse interne d'acide nitrique (HNO_3) est utilisée. L'étude de la stabilité montre que l'optimum des paramètres opératoires qui conduit à la formation d'une émulsion stable est de : un temps d'émulsification de 5 minutes, une concentration de tensioactif de 0,75% (en

Conclusion générale

masse), une concentration d'extractant de 0,125% (en masse), une concentration de la phase interne de 0,2N en HNO_3 , une vitesse d'agitation de 250 tr/min.

L'extraction de cérium est influencée par plusieurs facteurs, l'optimisation de ces facteurs donnant un rendement d'extraction de 100% sont : une concentration du tensioactif de 3%, la concentration d'extractant de D2EHPA 0,4%, une vitesse d'agitation de 200 tr/min, une concentration d'acide HNO_3 dans la phase interne de réception égale à 0,2N, un pH de la phase externe égale à 4,8 ; un rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane égale 1, un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe égale à 20/250, température de 22,6°C et le kérosène qui a été sélectionnée comme le meilleur choix. Dans les meilleures conditions expérimentales, l'efficacité d'extraction de Ce(III) est affectée par la présence des sels NaCl, Na_2SO_4 et a des concentrations élevées en sels (40 g/L), l'efficacité d'extraction diminue.

L'extraction par MLE est efficace pour l'extraction de Ce(III) à partir de différentes matrices telles que l'eau de Zamzam et l'eau de mer.

L'étude de l'extraction de dysprosium par le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée nous a permis aussi de déterminer les meilleures valeurs des paramètres influençant, pour obtenir une cinétique rapide et un rendement d'extraction de dysprosium de 97,45%. Les valeurs des paramètres opératoires sont estimés à : temps d'émulsification : 5 min, concentration du Span80 : 0,75% (en masse), concentration d'extractant : 0,7% (en masse), fraction de chaque extractant dans le mélange (60% de CYANEX 272 et 40% de D2EHPA), concentration de la phase interne (HNO_3) : 0,2N, un pH de la phase externe égale à 5,8 ; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1, rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe : 20/200, diluant : kérosène, vitesse d'agitation : 250 tr/min et une température de 15°C. Dans les meilleures conditions expérimentales, l'efficacité d'extraction diminue par la présence de NaCl, d'où la cinétique ralentit et le rendement d'extraction devient de plus en plus faible.

La faisabilité du procédé est testée dans différents matrices réelles, les rendements d'extraction obtenue après 50 minutes de temps de contact sont 69,81% dans l'eau de mer, 100% dans l'eau de Zamzam et 97,45% dans l'eau distillée.

Conclusion générale

L'extraction de samarium par membrane liquide émulsionnée est étudiée en présence de mélange l'oxyde de trioctylephosphine (TOPO) et de D2EHPA comme extractant (0,125% en masse).

Le transfert de samarium est affecté par un certain nombre de paramètres tels que le type et la concentration de la phase aqueuse interne, le pH de la phase externe, la concentration du tensioactif et de l'extractant, la fraction de concentration de chaque extractant dans le mélange, le temps d'émulsification, la vitesse d'agitation, le rapport de traitement, le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane, la présence en sels, la température et le type de diluant.

La réussite d'un procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée dépend d'un facteur clé, la composition de l'émulsion. Pour l'extraction des terres rares à partir des solutions aqueuses, avec une émulsion de type II, contenant le Span80 et l'extractant dans le kérosène et une phase aqueuse interne d'acide nitrique.

L'extraction par MLE a montré l'utilisation de faibles quantités d'extractants, ce qui rend le processus MLE économique.

Dans ce travail de thèse, nous avons démontré que le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée pourrait être appliqué pour l'extraction et la concentration des terres rares. En perspective à cette étude, il serait envisageable de :

- Modéliser l'extraction des solutés étudiés.
- Tester l'extraction de terres rares étudiées dans des colonnes d'extraction.
- Tester toutes les techniques d'émulsification ainsi que tous les tensioactifs concurrents le span80.
- Examiner toutes les méthodes de désémulsification.
- Procéder aux essais d'extraction à l'échelle pilote.
- Estimer le coût du procédé optimisé.
- Utiliser d'autres extractants ainsi que leurs synergies.
- Investiguer l'extraction d'autres terres rares.
- Réaliser la désémulsification des émulsions par d'autres techniques tel que les ultrasons.
- Réaliser l'extraction des lixivias des terres rares.

References bibliographiques

- [1] S. Shen, Z. Chang, H. Liu, Three-liquid-phase extraction systems for separation of phenol and p-nitrophenol from wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 49 (2006) 217-222. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.09.017>.
- [2] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre., *Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2008. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781420009484>.
- [3] Y. Park, *Development and optimization of novel emulsion liquid membranes stabilized by non-newtonian conversion in taylor-couette flow for extraction of selected organic and metallic contaminants*, Georgia, USA, 2006.
- [4] N.Yan, *Extraction With Liquid Surfactant Membranes*, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 18 (1998) 333-387. <https://doi.org/10.1080/08827509808914161>.
- [5] H. Majima, T. Hirato, Y. Awakura, T. Hibi, *Preparation of Monosized Ultrafine Particles of Precious Metals Utilizing an Emulsion-Type Liquid Membrane Technique*, *Metall. Trans. B.* 22 (1991) 397-404. <https://doi.org/10.1007/bf02654278>.
- [6] L. Liu, Q. Wu, Y. Ding, H. Liu, *Morphologies of barium chromate controlled by carriers in an emulsion liquid membrane system*, *Cryst. Res. Technol.* 41 (2006) 27-31. <https://doi.org/10.1002/crat.200410524>.
- [7] Q. Wu, N. Zheng, Y. Li, Y. Ding., *Preparation of nanosized semiconductor CdS particles by emulsion liquid membrane with o-phenanthroline as mobile carrier*, *J. Membr. Sci.* 172 (2000) 199-201. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)00326-4](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)00326-4).
- [8] S. Sirisansaneeyakul, R. Chainoy, W. Vanichsriratana, T. Srinophakun, Y. Chisti, *Xylitol production by liquid emulsion membrane encapsulated yeast cells*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 1218-1228. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.2161>.
- [9] P. Truchot, *Les terres rares minéralogie - propriétés -analyse*, Paris, 1898.
- [10] T. Araki, H. Tsukube, *Liquid Membranes ; Chemical Applications*, 1 st, CRC Press, 1990.
- [11] M.F.S. Román, E. Bringas, R. Ibañez, I. Ortiz, *Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications*, *Journal-of-Chemical-Technology-Biotechnology.* 85 (2009) 1-10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.2252>.
- [12] A. Kadous, *Extraction de l'ion Uranylé par procédés d'extractions Solide-Liquide &*

Références bibliographiques

- membrane liquide supportée, Université AbouBekr Belkaid ,Tlemcen, 2011.
- [13] Membrane et santé : Membrane et eau : Membrane et industrie, Alger, Algérie, 2006.
- [14] Z. Ykene, Transport facilité des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP), Université Mouloud Mammeri , Tizi-Ouzou, 2011.
- [15] L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shamas, Advanced Physicochemical Treatment Technologies. Handbook of environmental engineering, Totowa, New Jersey, 2007.
- [16] H. Jaouad, Propriétés complexantes, extractantes et de transport des Calix arènes couronnées diamides en conformation cône Vis-à-vis des cations alcalins., Université Louis Pasteur , Strasbourg, 2004.
- [17] N. Benyahia, Séparation de Bi (III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé, Université Abou bekr belkayed,Tlemcen, 2015.
- [18] L. Bahloul, Extraction des colorants par membrane liquide émulsionnée et application des plans d'expériences, Université Badji mokhtar, annaba, 2016.
- [19] H.B. Mat, Selective emulsion liquid membrane extraction of silver from liquid photographic waste industries, Universite de technologie, Malaysia, 2006.
- [20] D. Pareau, M. Stambouli, Extraction par membranes liquides émulsionnées, in: Les Tech. l'Industrie Minérale- Hydrométallurgie 2, 2006: pp. 20-25.
- [21] R. Aveyard, Book Review of Emulsions and Solubilization, J. Chem. Technol. Biotechnol. 42 (1988) 243-244.
- [22] D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 4 th, 2013.
- [23] M.J. Schwuger, Neue Bücher of Surfactants and Interfacial Phenomena., Angew. Chemie. 91 (1979) 451-451.
- [24] M.D. K. Shinoda, Solvent Properties of Surfactant Solutions, New York, 1967.
- [25] M. Schick, Nonionic surfactants, Surfactant science series, v. 1, New York, 1967.
- [26] N.Catherine, Environmental applications for biosurfactants, Environ. Pollut. 133 (2005) 183-198. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.06.009>.
- [27] R.A. J.L. Salager, Contribution a l'étude du coportement de phase des systèmes: mélanges de surfactifs-eau-huile, Université de Oriente, Vénézuéla, 1992.
- [28] W.D. Bancroft, The theory of emulsification,V, J. Phys. Chem. 17 (1913) 501-519. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/j150141a002>.
- [29] W.C. Griffin, Classification of Surface-Active Agents by "HLB," J. Cosmet. Sci. 1 (1949) 311-326.
- [30] J.M.A. J.L. Salager, R. Antón, J.M. Andérez, Formulation des microémulsions, in: Tech. l'Ingénieur, 2001.

Références bibliographiques

- [31] S.W.G. P.M. Jilka, Use of Emulsion Liquid Membrane Systems in Chemical and Biotechnological Separations, in: 1st (Ed.), *Handb. Membr. Sep.*, CRC Press, Boca Raton, 2008: p. 1184. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781420009484>.
- [32] A.B. Idrissi, Extraction par solvant. Etude et modélisation du système tributylphosphate-Acides Mono carboxyliques, Université de Toulouse, France, 2006.
- [33] W.S.W. Ho, K.K. Sirkar, *Membrane handbook*, 1992.
- [34] S.D. M. Chakraborty, C. Bhattacharya, Emulsion liquid membranes: definitions and classification, theories, module design, applications new directions and perspectives, in: V. Kislik S. (Ed.), *Liq. Membr. Princ. Appl. Chem. Sep. Wastewater Treat.*, Elsevier, 2010: p. 462. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2009-0-18491-X>.
- [35] M. Poux, J.P. Canselier, Procédés d'émulsification: Techniques et appareillage, in: *Tech. l'Ingénieur*, J 2153 v1, 2004.
- [36] G.C. Sahoo, N.N. Dutta, Perspectives in Liquid Membrane Extraction of CephalosporinAntibiotics, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 75 (2002) 209-242. https://doi.org/10.1007/3-540-44604-4_7.
- [37] L.E. Lundgaard, G. Berg, S. Ingebrigtsen, P. Atten, Electrocoalescence for Oil-Water Separation: Fundamental Aspects, in: B.R. CRC Press (Ed.), *Emuls. Emuls. Stab.*, 2nd, Taylor & Francis Group, 2006: pp. 549-592.
- [38] Z. Zhang, G. Xu, F. Wang, S. Dong, Y. Chen, Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers, *J. Colloid Interface Sci.* 282 (2005) 1-4.
- [39] F.F. Krull, C. Fritzmann, T. Melin, Liquid membrane for gas/vapor separations, *J. Memb. Sci.* 325 (2008) 509-519.
- [40] V.S. Kislik, *Liquid Membrane: Principles & Application in Chemical Separation & Wastewater Treatment*, 1st, 2010.
- [41] R. Chowdhury, P. Bhattacharya, Mathematical Analysis of Unsteady-State Dynamics of a Liquid-Membrane-Encapsulated Urease System, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5467-5473. <https://doi.org/10.1021/ie970162c>.
- [42] R.D. Noble, S.A. Stern, *Membrane Separation Technology Principles and Applications*, 1st, 1995.
- [43] M. Fournier-Salaün, P. Salaün, Influence of operating parameters on chromic ions removal from aqueous solution by liquid membranes, *Desalination.* 249 (2009) 549-553.
- [44] J.P. BRUN, Transport Techniques membranaires Applications, in: E. Masson (Ed.), *Procédés Séparation Par Membr.*, France, 1989: pp. 237-244.
- [45] Z. Chen, Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry, *J.*

Références bibliographiques

- Rare Earths. 29 (2011) 16.
- [46] L. Brioschi, Transfert des terres rares à l'interface géosphère-biosphère Répartition, transfert sol-végétation, et effet sur la physiologie des plantes, université de Franche-Comté, Besançon, 2012.
- [47] M. MOUSSA, Développement de polymères à empreintes ioniques pour l'extraction sélective des lanthanides dans des échantillons environnementaux, université Pierre et Marie Curie, Paris, 2016.
- [48] M. Humphries, Rare Earth Elements: The Global Supply Chain, Congress, 2010.
- [49] J.-P. Clamadieu, E. Butstraen, Les terres rares, des matières premières stratégiques, Ann. Des Mines - Responsab. Environ. 58 (2010) 92-98.
- [50] R. Beaucher-Perras, Gestions des terres rares résiduelles en contexte québécois, université de Sherbrooke, 2014.
- [51] M. Corniou, La ruée vers les terres rares, Québec Sci. (2012) 17-21.
- [52] R. Azoulay, "RP-WP-32 IRM Osteo-articulaire de l'enfant: apports de l'injection de chelate de gadolinium, J. Radiol. 88 (2007) 1597.
- [53] K. Redling, "Rare Earth Elements in Agriculture with Emphasis on Animal Husbandry.," l'Université Ludwig-Maximilians de Munich, Munich, 2006.
- [54] B. Mencher, Rare earths-what they do, (2012).
- [55] D.R. Lide, The Elements, 81 th, 2000.
- [56] S.M. N. BOUAMARA, Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin, Université de Bejaia, 2015.
- [57] T. Sahu, S.S. Bisht, K.R. Das, S. Kerkar, Synthesis and Biomedical Applications, Curr. Nanosci. 9 (2013) 588-593.
<https://doi.org/https://doi.org/10.2174/15734137113099990084>.
- [58] T. Boye, J.P. Terrier, C. Coillot, B. Guennoc, B. Fournier, F. Carsuzaa, Granulomatose cutanée au cérium (chez une femme de 57 ans, gravement brûlée quatre ans auparavant), Ann. Dermatol. Venereol. 133 (2006) 50-52.
- [59] R. Perrier, Terres rares et Lanthanides, 2011.
- [60] H.S. Yoon, C.J. Kim, K.W. Chung, S.D. Kim, J.R. Kumar, Process development for recovery of dysprosium from permanent magnet scraps leach liquor by hydrometallurgical techniques, Can. Metall. Q. 54 (2015) 318-327.
- [61] L. Pei, B. Yao, X. Fu, Study on transport of Dy(III) by dispersion supported liquid membrane, J. Rare Earths. 27 (2009) 447-456.
- [62] F. Xie, T.A. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle, A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, Miner. Eng. 56 (2014) 10-28.

Références bibliographiques

- [63] H. Yoon, C. Kim, K.W. Chung, S. Kim, J.R. Kumar, Development for the Rare Earths from Permanent Magnet Scraps Leach Liquors, *J. Braz. Chem. Soc.* 26 (2015) 1143-1151.
- [64] I. Padilla, I. Garcia-Diaz, A. Urien, O. Rodríguez, F. Lopez, F.J. Alguacil, Membrane-based extraction with strip/organic dispersion methodologies for metals removal and recovery from wastewaters, *Desalin. Water Treat.* 40 (2012) 282-297.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2012.671265>.
- [65] Å.R. M. Mohammadi, K. Forsberg, L. Kloo, J. Martinez De La Cruz, Separation of ND(III), DY(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA, *Hydrometallurgy.* 156 (2015) 215-224.
- [66] C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive metallurgy of rare earths, *Int. Mater. Rev.* 37 (1992) 197-248.
- [67] S. Massari, M. Ruberti, Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies, *Resour. Policy.* 38 (2013) 36-43.
<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2012.07.001>.
- [68] M. Sammut, Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique approche de l'impact toxicologique des poussières, marseille, 2007.
- [69] F. Szabadvary, Chapter 73 The history of the discovery and separation of the rare earths, in: *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier Science Publishers, 1988: pp. 33-80.
- [70] P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements: Technical Data - History - Processing - Applications*. With a Foreword by Bengt Nordén, 2004.
<https://doi.org/10.1002/9783527612338>.
- [71] A. Rahmati, A. Ghaemi, M. Samadfam, Kinetic and thermodynamic studies of uranium(VI) adsorption using Amberlite IRA-910 resin, *Ann. Nucl. Energy.* 39 (2012) 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2011.09.006>.
- [72] C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, *Extractive metallurgy of rare-earths*, 2nd editio, CRC Press, 2005.
- [73] N.. Topp, *The Chemistry of the Rare-Earth Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1965.
- [74] T. Lydie, Réactivité de silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamates vis-à-vis de Co(II) et Ni(II) : vers une nouvelle méthode de diagnostic de l'exposition aux métaux lourds lors du recueil des urines, Université de Nancy, 2008.
- [75] AH. Hu, CH. Kuo, LH. Huang, C. Su, Carbon footprint assessment of recycling technologies for rare earth elements: A case study of recycling yttrium and europium from phosphor, *Waste Manag.* 60 (2017) 765-774.

Références bibliographiques

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.032>.
- [76] K. Chakrabarty, P. Saha, A. Ghoshal, Separation of lignosulfonate from its aqueous solution using emulsion liquid membrane, *J. Memb. Sci.* 360 (2012) 34-39.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.043>.
- [77] P. Binnal, P. Hiremath, Application of liquid emulsion membrane technique for the removal of As(V) from aqueous solutions, *J. Inst. Eng. (Indea)Series E.* 93 (2013) 1-8.
- [78] S. Lee, K.-S. Hyun, Development of an emulsion liquid membrane system for separation of acetic acid from succinic acid, *J. Memb. Sci.* 350 (2010) 333-339.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.008>.
- [79] A. Dâas, O. Hamdaoui, Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 973-981.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.033>.
- [80] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha, M. Samar, Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane Part 1: Membrane stability, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 636 -641.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.018>.
- [81] G. Bognolo, Tensioactifs non ioniques ; Mise en œuvre industrielle, in: *Tech. l'ingénieur*, 2013.
- [82] S. Venkatesan, K.M.M.S. Begum, Removal of copper and zinc from aqueous solutions and industrial effluents using emulsion liquid membrane technique, *J. Chem. Eng.* 3 (2008) 387-399.
- [83] A.Kargari, T. Kaghazchi, M. Sohrabi, M. Soleimani, Batch extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using emulsion liquid membrane via facilitated carrier transport, *J. Memb. Sci.* 233 (2004) 1-10.
- [84] L. Bahloul, Extraction par membrane liquide émulsionnée des colorants cationiques bleu de méthylène et méthyle violet en phase aqueuse, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2007.
- [85] S. Venkatesan, K.M.M.S. Begum, Emulsion liquid membrane pertraction of benzimidazole using a room temperature ionic (RTIL) carrier, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 254-262. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.026>.
- [86] P. Canizares, J. Garcia-Gomez, F. Martinez, M. Rodrigo, Evaluation of a simple batch distillation for treating wastes from metal working industries, *J. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 533-539. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.1021>.
- [87] N. Othman, H. Mat, M. Goto, Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system, *J. Memb. Sci.* 282 (2006) 171-177.

Références bibliographiques

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.020>.
- [88] C. Larpent, tensioactifs, in: Tech. l'Ingénieur, 1995.
- [89] M.E.H. Samar, D. Pareau, A. Chesne, G. Durand, Membranes liquides échangeuses de cations: application à l'extraction du nickel, Bull. Soc. Chim. Fr. 129 (1992) 259-264.
- [90] Bouranene, M.E.H. Samar, A. Abbaci, EXTRACTION OF COBALT AND LEAD FROM WASTE WATER USING A LIQUID SURFACTANT MEMBRANE EMULSION, Acta Chim. Slov. 50 (2003) 663-675.
- [91] M. Chiha, M.H. Samar, O. Hamdaoui, Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by liquide surfactant membrane (LSM), Desalination. 194 (2006) 69-80. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.025>.
- [92] S. Venkatesan, K.M.M.S. Begum, Emulsion liquid membrane pertraction of imidazole from dilute aqueous solutions by Aliquat-336 mobile carrier, Desalination. 236 (2009) 65-77. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.052>.
- [93] N.Brahmia, Extraction du 4-chlorophénol par membrane liquide émulsionnée Modélisation par les plans d'expériences, Université Badji Mokhtar -Annaba, 2005.
- [94] M.Chiha, O. Hamdaoui, F. Ahmedchekkat, C. Pétrier, Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process, Ultrason. Sonochem. 17 (2010) 318-325. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.09.001>.
- [95] T. Kakoi, M. Goto, F. Nakashio, Separation of platinum and palladium by liquid surfactant membranes utilizing a novel bi-functional surfactant;, J. Memb. Sci. 120 (1996) 77-88.
- [96] P. Dzygiel, P. Wieczorek, Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilizers, J. Memb. Sci. 172 (2000) 223-232. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00330-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00330-6).
- [97] R. Juang, Y. Wang, Amino acid separation with D2EHPA by solvent extraction and liquid surfactant membranes, J. Memb. Sci. 207 (2001) 241-252.
- [98] R.A. Kumbasar, Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier, Sep. Purif. Technol. 63 (2005) 592-599. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.06.025>.
- [99] R.A. Kumbasar, Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant, Sep. Purif. Technol. 64 (2009) 273-279. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.011>.
- [100] J.-Q. Shen, W.-P. Yin, Y.-X. Zhao, L.-J. Yu, Extraction of alanine using emulsion liquid membranes featuring a cationic carrier, J. Memb. Sci. 120 (1996) 45-53.

Références bibliographiques

- [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00158-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00158-5).
- [101] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha, M.E.H. Samar, Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane Part 2: Permeation and stripping, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 231-238.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.005>.
- [102] S. Lee, B. Ahn, W. Lee, Mathematical modeling of silver extraction by an emulsion liquid membrane process, *J. Memb. Sci.* 114 (1996) 171-185.
- [103] A. Dâas, O. Hamdaoui, Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs ibuprofen and ketoprofen from water by emulsion liquid membrane, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2013) 2154-2164.
- [104] J. Yan, R. Pal, Effects of aqueous-phase acidity and salinity on isotonic swelling of W/O/W emulsion liquid membranes under agitation conditions, *J. Memb. Sci.* 244 (2004) 193-203.
- [105] W. Peng, H. Jiao, H. Shi, C. Xu, The application of emulsion liquid membrane process and heat-induced demulsification for removal of pyridine from aqueous solutions, *Desalination.* 286 (2012) 372-378.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.051>.
- [106] A. Dâas, O. Hamdaoui, Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane, *J. Memb. Sci.* 348 (2010) 360-368.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.026>.
- [107] S. Lin, C. Pan, H. Leu, Equilibrium and mass transfer characteristics of 2-chlorophenol removal from aqueous solution by liquid membrane, *J. Chem. Eng.* 87 (2002) 163-169.
- [108] H.R. Mortaheb, M.H. Amini, F. Sadeghian, B. Mokhtarani, H. Daneshyar, Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 582-588.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.095>.
- [109] Z. Gu, W.S.. Ho, N.N. Li, Design considerations, in: K.K.S. W.S.W Ho (Ed.), *Membr. Handb.*, Springer, Boston, MA, 1992: pp. 656-700.
https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3548-5_38.
- [110] R.A. Kumbasar, Selective transport of cobalt (II) from ammoniacal solutions containing cobalt (II) and nickel (II) by emulsion liquid membranes using 8-hydroxyquinoline, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 145-151.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.007>.
- [111] R. Sabry, A. Hafez, M. Khedr, A. El-Hassanin, Removal of lead by an emulsion liquid

Références bibliographiques

- membrane. Part I, Desalination. 212 (2007) 165-175.
- [112] S. Chaouchi, O. Hamdaoui, Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat 336 as extractant, *Sep. Purif. Technol.* 129 (2014) 32-40.
- [113] R.A. Kumbasar, Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1141-1147. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.113>.
- [114] T. Hirato, I. Kishigami, Y. Awakura, H. Majima, Concentration of uranyl sulfate solution by an emulsion-type liquid membrane process, *Hydrometallurgy.* 26 (1991) 19-33.
- [115] P. Kulkarni, V. Mahajani, Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions, *J. Memb. Sci.* 201 (2002) 123-135.
- [116] K. Abbassian, A. Kargari, Modification of membrane formulation for stabilization of emulsion liquid membrane for extraction of phenol from aqueous solutions; *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 3926-3933. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.030>.
- [117] P.F.M.M. Correia, J.M.R. Carvalho, Recovery of phenol from phenolic resin plant effluents by emulsion liquid membranes, *J. Memb. Sci.* 225 (2003) 41-49.
- [118] P. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, M. Bellary, S. Ghosh, Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process, *Hydrometallurgy.* 64 (2002) 49-58.
- [119] S. Lin, C. Pan, H. Leu, Liquid membrane extraction of 2-chlorophenol from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 65 (1999) 289-304.
- [120] P. Kankekar, S. Wagh, V. Mahajani, Process Intensification in Extraction by Liquid Emulsion Membrane (LEM) Process: A Case Study; Enrichment of Ruthenium from lean Aqueous Solution, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 49 (2010) 441-448. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.02.005>.
- [121] L. Yang, Z. Zhang, Y. Guo, X. Gao, H. Takeuchi, Uranium(VI) extraction by liquid surfactant membrane with N-alkylcaprolactams as a carrier, *Sep. Purif. Technol.* 47 (2005) 88-94.
- [122] Y. Ng, N. Jayakumar, M. Hashim, Performance evaluation of organic emulsion liquid membrane on phenol removal, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 255-260. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.030>.
- [123] R. Juang, K. Lin, Ultrasound-assisted production of W/O emulsions in liquid surfactant membrane processes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 238 (2004) 43-49. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.02.028>.

Références bibliographiques

- [124] P.F.M.M. Correia, J.M.R. Carvalho, A comparison of models for 2-chlorophenol recovery from aqueous solutions by emulsion liquid membranes, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 5317-5325.
- [125] M. Reis, O. Freitas, L. Ferreira, J. Carvalho, Extraction of 2-(4-hydroxyphenyl)ethanol from aqueous solution by emulsion liquid membranes, *J. Memb. Sci.* 269 (2006) 161-170.
- [126] M. Reis, J. Carvalho, Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis (2-ethylhexyl) thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes, *J. Memb. Sci.* 237 (2004) 97-107. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.02.025>.